Tome 22 N° 3 Mars 1961

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE QUELQUES OLÉFINES INFLUENCE DU CHAMP SUR LES SPECTRES DU TYPE ABX_2

Par Mme D. G. de KOWALEWSKI et V. J. KOWALEWSKI,

Département de Physique, Université de Buenos-Aires, Argentine.

Résumé. — On a étudié les spectres de R. M. N. du 3 chloro-propénil-benzène, de l'alcool cinnamique et de l'anéthol en les analysant comme systèmes ABX_2 et ABX_3. On utilise, pour les fréquences et les intensités, des formules basées sur des fonctions formées par de simples produits. Le système ABX_2 est étudié en fonction du champ magnétique appliqué. On détermine les constantes de couplage et le déplacement chimique pour chacun des composés indiqués. Les valeurs obtenues se confirment en les utilisant pour le calcul des spectres pour deux fréquences différentes.

Abstract. — The proton magnetic resonance spectra of 3-chloro-propenyl-benzene, cynnamic alcohol and anethol are studied and analyzed as ABX_2 and ABX_3 systems. Formulas for frequencies and intensities are obtained using simple product functions as basic functions. The ABX_2 system is studied as a function of the applied field. The chemical shift and spin-spin coupling parameters are determined for the above substances and the values obtained are checked, calculating the spectra for two different spectrometer frequencies.

I. Introduction. — Dans le présent travail on a déterminé l'ensemble des paramètres caractéristiques des spectres R. M. N. de haute résolution de plusieurs substances de structure :

$$\begin{matrix} H \\ Y \end{matrix} \!\!>\! C{=}C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ CH_2X \end{matrix} \qquad \begin{cases} X = H,\ Cl,\ OH \\ Y = \Phi,\ \Phi \text{ substitué} \end{cases}$$

Ceci a pour but d'obtenir les valeurs des constantes de couplage entre les différents protons, et les comparer à celles obtenues par d'autres auteurs [1, 2, 3, 4] pour des substances de structure semblable. On a analysé également le comportement des spectres ABX_2 pour différentes valeurs du champ magnétique ou, ce qui revient au même, à différentes fréquences ; nous nous proposons de vérifier ainsi que l'approximation X est maintenue dans les cas étudiés et que l'étude de la variation du groupe X_2 en fonction du champ extérieur permet, comme dans le cas ABX_3 [4], de déterminer les signes relatifs des constantes de couplage J_{AX} et J_{BX}. On a vérifié que l'approximation ABX_2 suit les mêmes lignes générales que dans le système ABX_3, bien que $\delta BX_2 < \delta BX_3$. Dans les cas présents l'interprétation du groupe AB est rendue difficile parce que $J_{AB} \sim \delta_{AB}$.

II. Théorie des spectres ABX_2. — Bien que le cas ABX_2 ait déjà été étudié, en employant des fonctions de symétrie (1, 2), on a trouvé plus convenable le traitement suivant, basé sur des fonctions formées par de simples produits. Suivant la nomenclature de B. P. S. [5], on considère le système ABX_2 comme un système de quatre spins dans lequel il y a deux protons équivalents indiscernables (X_2). Dans le tableau I sont indiquées les fonctions de base et les éléments diagonaux de matrice. Les seuls éléments non diagonaux sont : $H_{47} = H_{58} = H_{69} = 1/2 J_{AB}$. Comme il n'y a pas mélange entre fonctions de base avec différents I_{x2} dans le groupe X_2, les niveaux sont dégénérés ; cette dégénérescence n'influence pas les fréquences mais on doit en tenir compte en calculant les intensités relatives des raies. Il y a seulement mélange entre les états qui ont le même F_x (composante dans la direction z du spin total) et le même I_x (spin total du groupe X_2) [5]. Ceci simplifie la

TABLEAU I

FONCTIONS DE BASE ET ÉLÉMENTS DIAGONAUX DE MATRICE POUR LE SYSTÈME ABX_2

n	ψ_n ABXX	I_x	F_x	H_{nn}
1	$\alpha\alpha(\alpha\alpha)$	1	2	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/4(J_{AB} + 2J_{AX} + 2J_{BX})$
2	$\alpha\alpha(\alpha\beta)$	0	1	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/4(J_{AB})$
3	$\alpha\alpha(\beta\beta)$	— 1	0	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/4(J_{AB} - 2J_{AX} - 2J_{BX})$
4	$\alpha\beta(\alpha\alpha)$	1	1	$1/2(\nu_A - \nu_B) + 1/4(- J_{AB} + 2J_{AX} - 2J_{BX})$
5	$\alpha\beta(\alpha\beta)$	0	0	$1/2(\nu_A - \nu_B) + 1/4(- J_{AB})$
6	$\alpha\beta(\beta\beta)$	— 1	— 1	$1/2(\nu_A - \nu_B) + 1/4(- J_{AB} - 2J_{AX} + 2J_{BX})$
7	$\beta\alpha(\alpha\alpha)$	1	1	$1/2(- \nu_A + \nu_B) + 1/4(- J_{AB} - 2J_{AX} + 2J_{BX})$
8	$\beta\alpha(\alpha\beta)$	0	0	$1/2(- \nu_A + \nu_B) + 1/4(- J_{AB})$
9	$\beta\alpha(\beta\beta)$	— 1	— 1	$1/2(- \nu_A + \nu_B) + 1/4(- J_{AB} + 2J_{AX} - 2J_{BX})$
10	$\beta\beta(\alpha\alpha)$	1	0	$1/2(- \nu_A - \nu_B) + 1/4(J_{AB} - 2J_{AX} - 2J_{BX})$
11	$\beta\beta(\alpha\beta)$	0	— 1	$1/2(- \nu_A - \nu_B) + 1/4(J_{AB})$
12	$\beta\beta(\beta\beta)$	— 1	— 2	$1/2(- \nu_A - \nu_B) + 1/4(J_{AB} + 2J_{AX} + 2J_{BX})$

TABLEAU II

FONCTIONS D'ONDE STATIONNAIRES ET ÉNERGIES POUR LES ÉTATS DE MÉLANGE

n	ψ^n	E_n
4′	$\cos\theta_1 [\alpha\beta(\alpha\alpha)] + \sin\theta_1 [\beta\alpha(\alpha\alpha)]$	$-1/4J_{AB} + D_{47}$
5′	$\cos\theta_2 [\alpha\beta(\alpha\beta)] + \sin\theta_2 [\beta\alpha(\alpha\beta)]$	$-1/4J_{AB} + D_{58}$
6′	$\cos\theta_3 [\alpha\beta(\beta\beta)] + \sin\theta_3 [\beta\alpha(\beta\beta)]$	$-1/4J_{AB} + D_{69}$
7′	$-\sin\theta_1 [\alpha\beta(\alpha\alpha)] + \cos\theta_1 [\beta\alpha(\alpha\alpha)]$	$-1/4J_{AB} - D_{47}$
8′	$-\sin\theta_2 [\alpha\beta(\alpha\beta)] + \cos\theta_2 [\beta\alpha(\alpha\beta)]$	$-1/4J_{AB} - D_{58}$
9′	$-\sin\theta_3 [\alpha\beta(\beta\beta)] + \cos\theta_3 [\beta\alpha(\beta\beta)]$	$-1/4J_{AB} - D_{69}$

où :

$$D_{47} = 1/2 \left\{ J_{AB}^2 + [(\nu_A - \nu_B) + (J_{AX} - J_{BX})]^2 \right\}^{1/2}$$

$$D_{58} = 1/2 \left\{ J_{AB}^2 + (\nu_A - \nu_B)^2 \right\}^{1/2}$$

$$D_{69} = 1/2 \left\{ J_{AB}^2 + [(\nu_A - \nu_B) - (J_{AX} - J_{BX})]^2 \right\}^{1/2}$$

matrice, qui peut être divisée en trois sous-matrices du second ordre qui se résolvent de la façon usuelle. Le tableau II donne les fonctions d'onde stationnaires et les énergies pour les états de mélange et, en résultant, trois paramètres auxiliaires D_{ij}. Les équations ont été simplifiées par le choix d'un système de coordonnées dans lequel : $\nu_x = 0$. Le tableau III donne pour le système ABX_2 les fréquences de transition et les intensités relatives.

III. Variation de la partie X_2 du spectre avec le champ magnétique. — L'examen du tableau III montre : que les transitions 13 et 14 du groupe X_2 sont d'intensité maximum ; que la fréquence est indépendante des δ, c'est-à-dire du champ magnétique appliqué et que la différence entre les fréquences est égale à $|J_{AX} + J_{BX}|$. Comme dans le

TABLEAU III

FRÉQUENCES DE TRANSITION ET INTENSITÉS RELATIVES POUR LE SYSTÈME ABX_2

TRANSITION A	ÉNERGIES	INTENSITÉ RELATIVE
1) 1-7′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} - 1/2(J_{AB} + J_{BX}) - D_{47}$	$1 - \sin 2\theta_1$
2) 2-8′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} - D_{58}$	$2(1 - \sin\theta_2)$
3) 3-9′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} + 1/2(J_{AX} + J_{BX})$	$1 - \sin 2\theta_3$
4) 4′-10	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} - 1/2(J_{AX} + J_{BX}) - D_{47}$	$1 + \sin 2\theta_1$
5) 5′-11	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} - D_{58}$	$2(1 + \sin 2\theta_2)$
6) 6′-12	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} + 1/2(J_{AX} + J_{BX}) - D_{69}$	$1 + \sin 2\theta_3$
TRANSITION B		
7) 1-4′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} - 1/2(J_{AX} + J_{BX}) + D_{47}$	$1 + \sin 2\theta_1$
8) 2-5′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} + D_{58}$	$2(1 + \sin 2\theta_2)$
9) 3-6′	$1/2(\nu_A + \nu_B) - 1/2J_{AB} + 1/2(J_{AX} + J_{BX}) + D_{69}$	$1 + \sin 2\theta_3$
10) 7′-10	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} - 1/2(J_{AX} + J_{BX}) + D_{47}$	$1 - \sin 2\theta_1$
11) 8′-11	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} + D_{58}$	$2(1 - \sin 2\theta_2)$
12) 9′-12	$1/2(\nu_A + \nu_B) + 1/2J_{AB} + 1/2(J_{AX} + J_{BX}) + D_{69}$	$1 - \sin 2\theta_3$

TABLEAU III (*suite*)

TRANSITIONS X_2		
13) 1-2	$1/2(J_{AX} + J_{BX})$	2
14) 2-3	$1/2(J_{AX} + J_{BX})$	2
15) 4'-5'	$D_{47} - D_{58}$	$2\cos^2(\theta_1 - \theta_2)$
16) 5'-6	$D_{58} - D_{69}$	$2\cos^2(\theta_2 - \theta_3)$
17) 7'-8	$-D_{47} + D_{58}$	$2\cos^2(\theta_1 - \theta_2)$
18) 8'-9'	$-D_{58} + D_{69}$	$2\cos^2(\theta_2 - \theta_3)$
19) 10-11	$-1/2(J_{AX} + J_{BX})$	2
20) 11-12	$-1/2(J_{AX} + J_{BX})$	2
COMBINAISONS		
21) 4'-8'	$D_{47} + D_{58}$	$2\sin^2(\theta_1 - \theta_2)$
22) 5'-9'	$D_{58} + D_{69}$	$2\sin^2(\theta_2 - \theta_3)$
23) 7'-5'	$-D_{58} - D_{47}$	$2\sin^2(\theta_1 - \theta_2)$
24) 8'-6'	$-D_{69} - D_{58}$	$2\sin^2(\theta_2 - \theta_3)$

où :

$$\text{tg } 2\theta_1 = \frac{J_{AB}}{\delta_{AB} + (J_{AX} + J_{BX})} ; \quad \text{tg } 2\theta_2 = \frac{J_{AB}}{\delta_{AB}} ; \quad \text{tg } 2\theta_3 = \frac{J_{AB}}{\delta_{AB} - (J_{AX} + J_{BX})}$$

cas ABX_3 [4] la position des autres raies du groupe X_2 dépend de δ_{AB}, de la valeur du champ appliqué et des signes relatifs de J_{AX} et J_{BX}. Pour des valeurs suffisamment grandes du champ (ou pour $\delta_{AB} \gg J_{AB}$ et $|J_{AX} - J_{BX}| > 0$) le groupe X_2 se simplifie en se rapprochant du quadruplet donné par la théorie simple du premier ordre. Les raies mobiles se superposent et forment un doublet d'intensité presque semblable à celui donné par les raies fixes (fréquences 13 et 14) avec une séparation égale à la valeur absolue de $|J_{AX} - J_{BX}|$. Quand J_{AX} et J_{BX} sont de même signe

$$(J_{AX} + J_{BX} > J_{AX} - J_{BX}),$$

les raies fixes sont les raies extérieures de l'ensemble X_2, quelle que soit la valeur de H_0. Si J_{AX} et J_{BX} ne sont pas de même signe, pour des valeurs assez élevées de H_0, les raies mobiles se placent à l'extérieur des raies fixes.

On peut préciser ce qui précède par les figures 1*a* et 1*b* où l'on a calculé l'aspect du groupe X_2 en fonction de la fréquence de résonance des protons pour des champs différents et pour deux ensembles de paramètres : Pour la figure 1*a*,

$$\delta_{AB} = 0{,}25 \text{ p. p. m.} ; \quad J_{AB} = 14{,}0 \text{ c/s.} ;$$
$$J_{AX} = 7{,}0 \text{ c/s.} ; \quad J_{BX} = +\ 0{,}0 \text{ c/s.}$$

Pour la figure 1*b*, $J_{BX} = -\ 0{,}6$ c/s. Il est intéressant de noter que, comme dans le cas ABX_3 [4], on observe ici une paire de raies qui coalescent en une seule pour une certaine valeur du champ. Cette valeur de H_0 peut être obtenu en égalant à zéro les fréquences correspondant aux transitions 15 ou 17 et 16 ou 18. On obtient ainsi :

1) $D_{47} - D_{58} = 0 \;{}_*{}^*{}_*\; D_{47} = D_{58}$

$$\sqrt{J_{AB}^2 + [(\nu_A - \nu_B) + (J_{AX} - J_{BX})]^2} = \sqrt{J_{AB}^2 + (\nu_A - \nu_B)^2}$$

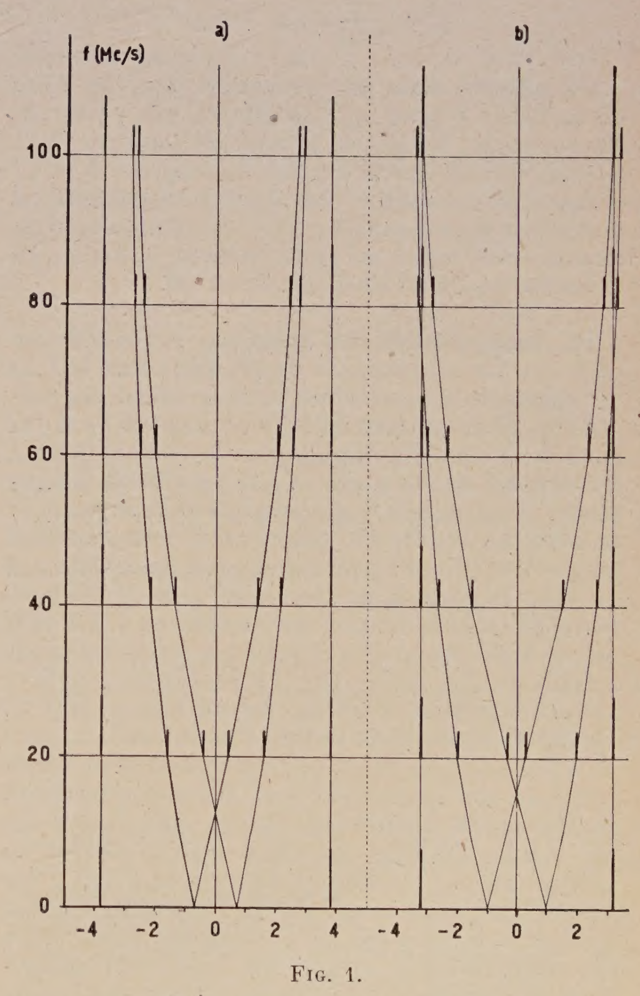


FIG. 1.

FIG. 1*a* et 1 *b*. — Aspect du groupe X_2 du spectre ABX_2 pour différentes fréquences de mesure. Dans les cas considérés : $\delta_{AB} = 0{,}25$ p. p. m. ; $J_{AB} = 14{,}0$ c/s. ; $J_{AX} = 7{,}0$ c/s. ; *a*) $J_{BX} = +\ 0{,}6$ c/s. ; *b*) $J_{BX} = -0{,}6$ c/s.

$\therefore (\nu_A - \nu_B) + (J_{AX} - J_{BX}) = \pm (\nu_A - \nu_B)$

$$\therefore \quad a)\ J_{AX} = J_{BX}$$
$$b)\ 2(\nu_A - \nu_B) = -(J_{AX} - J_{BX})$$

$$\therefore \nu_A - \nu_B = \sigma_{AB} . H_0^* = -\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})$$

$$\therefore H_0^* = -\frac{1}{2\sigma_{AB}}(J_{AX} - J_{BX}) \text{ où : } H_0^* = H_0 \text{ de croisement.}$$

2) $D_{58} - D_{69} = 0 \therefore D_{58} = D_{69}$

$$\therefore \sqrt{J_{AB}^2 + (\nu_A - \nu_B)^2}$$
$$= \sqrt{J_{AB}^2 + [(\nu_A - \nu_B) - (J_{AX} - J_{BX})]^2}$$

$\therefore \pm (\nu_A - \nu_B) = (\nu_A - \nu_B) - (J_{AX} - J_{BX})$

$$\therefore < \begin{matrix} a)\ J_{AX} = J_{BX} \\ b)\ 2(\nu_A - \nu_B) = J_{AX} - J_{BX} \end{matrix}$$

$$\therefore (\nu_A - \nu_B) = \sigma_{AB} H_0^* = \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})$$

$$H_0^* = \frac{1}{2\sigma_{AB}}(J_{AX} - J_{BX})$$

On observe ainsi un croisement dans les raies de la figure 1 pour une seulement des paires de raies mobiles, celui-ci se produisant pour les transitions 16 et 18 quand $J_{AX} > J_{BX}$ et pour 15 et 17 si $J_{AX} < J_{BX}$. Pour le 3 chloro-propénil-benzène on doit noter le croisement à 14,0 c/s, mais comme la largeur des raies est relativement grande, on l'observe déjà à 25 Mc/s (*fig.* 3*a* et 3*b*).

IV. Interprétation des spectres. — Dans le cas où le spectre se rapproche du premier ordre (*fig.* 2) les paramètres nécessaires pour le calcul des fréquences d'un système ABX_2 s'obtiennent de façon similaire à celle développée pour le système ABX_3. On suppose que la partie X_2 du spectre est inexistante, et les raies des quadruplets se rejoignent et laissent, au lieu de 12, quatre raies correspondant au spectre AB pur à partir desquelles on calcule J_{AB} et δ_{AB}. L'attribution des raies aux transitions correspondantes données par le tableau III n'offre pas de difficultés si $J \ll \delta$ quels que soient les signes relatifs de J_{AX} et J_{BX} (*fig.* 2*a* et 2*b*), bien qu'il y ait une inversion de l'ordre des raies du groupe B. Quand $J \sim \delta$, l'aspect du spectre est bien distinct ; en effet quelques raies, par exemple celles correspondant aux transitions 3 et 12, sont d'intensité pratiquement nulle (*fig.* 2*c* et 2*d*). Dans les cas ABX_2 étudiés, les raies correspondant au spectre AB pur peuvent se déterminer à partir des transitions 2, 5, 8 et 11. A l'encontre du cas où $J \ll \delta$, il n'y a pas ici d'ambiguïté dans l'ordre des attributions du groupe AB, puisqu'un changement de signe de J_{AX} ou J_{BX} ne modifie pas l'ordre des fréquences où apparaissent les raies correspondant aux transitions du tableau III (*fig.* 2*c* et 2*d*). Par conséquent, quand $J \sim \delta$, il n'y a pas d'altération importante dans les intensités relatives des raies du groupe B. Les valeurs des paramètres auxiliaires D_{ij} s'obtiennent expérimentalement à partir des différences des raies : $2D_{47} = 7 - 1 = 10 - 4$; $2D_{58} = 8 - 2 = 11 - 5$; $2D_{69} = 6 - 9 + J_{AB}$. A partir des expressions algébriques correspondant aux D. on calcule la

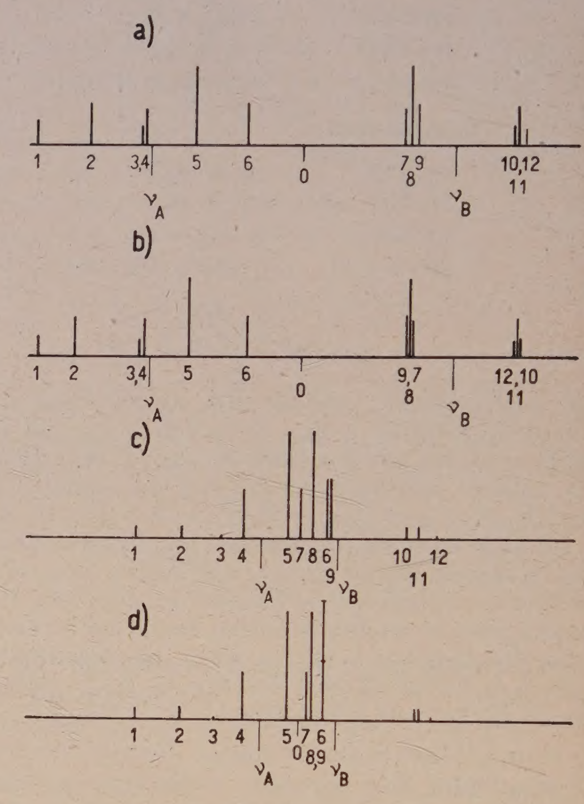


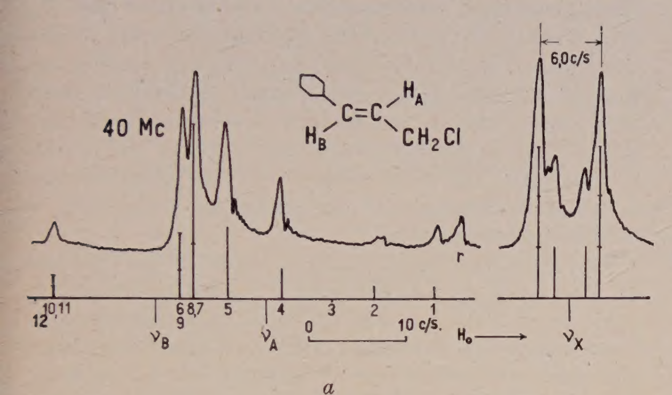
Fig. 2. — Partie AB du spectre du type ABX_2 : *a*) $\delta_{AB} = 1{,}00$ p. p. m. ; J_{AX} et J_{BX} de même signe ; *b*) $\delta_{AB} = 1{,}00$ p. p. m., J_{AX} et J_{BX} de signes opposés. *c*) $\delta_{AB} = 0{,}25$ p. p. m., J_{AX} et J_{BX} de même signe ; *d*) $\delta_{AB} = 0{,}25$ p. p. m., J_{AX} et J_{BX} de signes opposés. Dans tous les cas : $|J_{AX}| = 7{,}0$ c/s. ; $|J_{BX}| = 0{,}6$ c/s. ; $|J_{AB}| = 14{,}0$ c. p. s.

valeur de $|J_{AX} - J_{BX}|$. $|J_{AX} + J_{BX}|$ étant déjà connu à partir du groupe X_2, on peut déterminer J_{AX} et J_{BX} avec leurs signes relatifs (La théorie des ABX_n ne permet pas de déterminer quel est le paramètre de signe négatif dans le cas de signes différents.) Avec cet ensemble de valeurs pour les paramètres, on calcule tout le spectre et en ajustant un peu les valeurs on obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux. On n'a jamais observé de raie de combinaison.

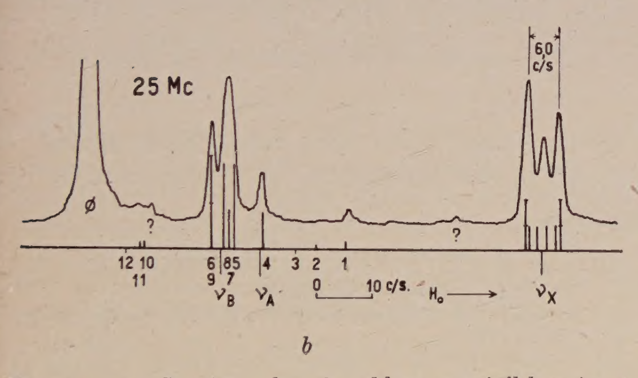
V. Partie expérimentale. — Les spectres ont été pris à deux fréquences distinctes : à 25 Mc/s avec un spectromètre modèle Trüb-Tauber et à 40 Mc/s avec un Varian 4 300 en utilisant la technique et l'étalonnage habituels en haute résolution. Les sub-

stances étudiées sont des liquides commerciaux d'une grande pureté. On a même utilisé, dans certains cas, des solutions dans S_2C afin de diminuer la viscosité et obtenir ainsi des raies plus étroites, établissant par là que S_2C agit comme un solvant inerte.

VI. Application. — (a) 3 *chloro-propénil-benzène* : Les deux hydrogènes oléfiniques non équivalents donnent la partie AB du spectre tandis que les hydrogènes méthyléniques forment la partie X_2. Les spectres obtenus à 40 et 25 Mc/s sont donnés dans les figures 3*a* et 3*b* avec les spectres calculés.



a



b

FIG. 3. — Spectre du 3 chloro-propénil-benzène : *a*) 40 Mc/s ; *b*) 25 Mc/s. La raie marquée *r* est une bande latérale de rotation. Les spectres théoriques ont été calculés à partir des paramètres déterminés à une seule fréquence. On observe la constance de la séparation des composantes les plus importantes du groupe X_2 et la coalescence des raies mobiles.

Comme les valeurs employées pour déduire les paramètres sont des moyennes de plusieurs spectres, il n'est pas possible d'observer graphiquement une concordance parfaite entre les valeurs calculées et un seul des spectres employés. On observe qu'en accord avec le déplacement des raies du groupe X_2 en fonction du champ de la figure 1, le contour de X_2 se profile à 40 Mc/s comme un quadruplet et à 25 Mc/s comme un triplet.

L'ensemble des paramètres proposés pour cette substance, basé sur la meilleure concordance avec le spectre moyen, est de : $J_{AB} = 14{,}8$ c/s.,

$J_{AX} = 7{,}0$ c/s. ; $J_{BX} = -1{,}0$ c/s . ;

$\delta_{AB} = 0{,}28$ p. p. m. ; $1/2(\nu_A + \nu_B) = 2{,}22$ p. p. m . ; $\nu_X = 0$.

b) *Alcool cinnamique* : La figure 4 représente les spectres calculés et observés à 40 Mc/s. Les para-

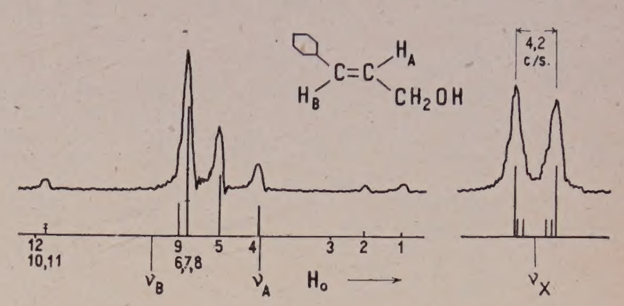


FIG. 4. — Spectre de l'alcool cinnamique. Fréquence : 40 Mc/s.

mètres proposés sont : $J_{AB} = 15{,}0$ c/s. ;

$J_{AX} = 4{,}7$ c/s. ; $J_{BX} = -0{,}5$ c/s. ;

$\delta_{AB} = 0{,}285$ p. p. m. ;

$1/2(\nu_A + \nu_B) = 0{,}427$ p. p. m.

c) *Anéthol* : La figure 5 représente les spectres calculés et observés de cette substance à 40 Mc/s.

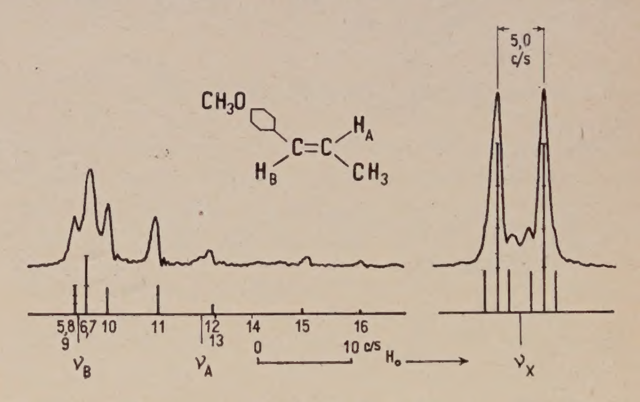


FIG. 5. — Spectre de l'anéthol. Fréquence : 40 Mc/s. On observe dans le groupe X_3 l'existence d'un doublet d'écartement plus grande que le doublet principal, ce qui prouve l'existence d'une constante de couplage de signe négatif.

Ce spectre est du type ABX_3 avec $J \sim \delta$ et a été calculé à partir des formules données antérieurement [4]. La présence dans le groupe X_3 de raies extérieures au doublet d'intensité maximum, prouve l'existence de signes opposés pour J_{AX} et J_{BX}. Les paramètres proposés sont :

$J_{AB} = 15{,}4$ c/s. ; $J_{AX} = 6{,}7$ c/s. ;

$J_{BX} = -1{,}7$ c/s. ; $\delta_{AB} = 0{,}314$ p. p. m. ;

$1/2(\nu_A + \nu_B) = 0{,}085$ p. p. m.

TABLEAU IV

RÉSULTATS OBTENUS PAR DIVERS AUTEURS POUR LES PARAMÈTRES D'OLÉFINES SEMBLABLES A CELLES ÉTUDIÉES DANS LE PRÉSENT TRAVAIL

			J_{12} trans	J_{12} cis	J_{23}	J_{13}	$J_{1'3}$
a)	[1,2]	Cl, H(1) >C=C< H(2), CClH$_2$(3)	[1] 13,1		7,1	−0,5	
			[2] 13,1		7,3	−1,2	
b)	[1,2]	H(1'), Cl >C=C< H(2), CClH$_2$(3)		[1] 7,2	7,2		−0,9
				[2] 7,0	7,4		−1,2
c)	[3]	C$_6$H$_5$, H(1) >C=C< H(2), CH$_3$(3)	15,6		6,6	−1,8	
d)	[4]	H(1'), COOH >C=C< H(2), CH$_3$(3)		11,4	7,5		−1,9
e)	[4]	COOH, H(1) >C=C< H(2), CH$_3$(3)	14,9		6,7	−1,7	
f)	[4]	CH$_3$OOC, H(1) >C=C< H(2), CH$_3$(3)	15,4		7,0	−1,6	
g)		C$_6$H$_5$, H(1) >C=C< H(2), CH$_2$Cl(3)	14,8		7,0	−1,0	
h)		C$_6$H$_5$, H(1) >C=C< H(2), CH$_2$OH(3)	15,0		4,7	−0,5	
i)		OCH$_3$C$_6$H$_4$, H(1) >C=C< H(2), CH$_3$(3)	15,4		6,68	−1,72	

VII. Discussion. — Le tableau IV montre les valeurs des constantes de couplage J_{HH} pour les substances étudiées dans le présent travail, jointes aux résultats d'autres auteurs [1, 2, 3, 4, 7] pour des substances de structure similaire. Comme on a prouvé qu'un changement de signe de J_{12} ou $J_{1'2}$ ne modifie pas le spectre, on les a supposé positives, ce qui correspond à un travail théorique de Karplus [6]. L'analyse spectrale des substances étudiées indique que J_{13} et J_{23} sont de signe opposé. Les résultats obtenus d'une part par Bothner-By [7], d'autre part par Sheppard et col. [2] pour les substances de même type (analysées dans deux champs comme système ABC_2) ont montré que J_{13} ou $J_{1'3}$ sont les constantes négatives ; nous avons donc admis également que, dans les cas étudiés ici, J_{13} est négatif. Il est intéressant d'observer que, sauf pour l'alcool cinnamique, l'unique alcool disponible de cette structure, les valeurs des paramètres sont tous d'un même ordre de grandeur qui est caractéristique de la structure commune à toutes ces substances.

Les spectres à 40 Mc/s ont été obtenus à l'Institut de Physique de l'Université d'Uppsala (Suède) et ceux à 25 Mc/s au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne à la Sorbonne (Paris) ce dont les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Directeur Pr K. Siegbahn et M. le Professeur R. Freymann.

Manuscrit reçu le 20 septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MORTIMER (F. S.), *J. Mol. Spectr.*, 1959, **3**, 335.
[2] COHEN (A. D.) et SHEPPARD (N.), *Proc. Roy. Soc.*, 1959, **252**, 448.
[3] FESSENDEN (R. W.) et WAUGH (J. S.), *J. Chem. Physics*, 1959, **31**, 996.
[4] KOWALEWSKI (V. J.) et KOWALEWSKI (D. G.), *J. Chem. Physics*, octobre 1960, **33**.
[5] BERNSTEIN (H. J.), POPLE (J. A.) et SCHNEIDER (W. G.), *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 65.
[6] KARPLUS (M.) et ANDERSON (D. H.), *J. Chem. Physics*, 1959, **30**, 6.
[7] BOTHNER-BY (A.), Communication privée.

THÉORIE DE LA PHOTOEXCITATION DANS LES SOLIDES

Par A. MEESSEN,
C. P. N. L. Université de Louvain

Résumé. — La théorie de l'absorption de la lumière par photo-excitation est résumée, puis approfondie. On montre qu'il faut distinguer entre les transitions « obliques » et « verticales ». Elles suivent des règles de sélection différentes et mettent en jeu des processus différents. Elles sont aussi caractérisées par des probabilités de transitions distinctes, et il apparaît que la probabilité de transition oblique, n'est pas, comme on l'avait cru, indépendante de l'énergie.

Le calcul de l'ordre de grandeur et de la distribution spectrale de l'absorption par transitions obliques et verticales conduit aux conclusions suivantes : 1. L'absorption due aux transitions verticales est environ cent fois plus forte que celle due aux transitions obliques. — 2. L'absorption fondamentale dans les isolants et semi-conducteurs est due aux transitions verticales. — 3. Les transitions verticales sont interdites pour les métaux (alcalins). — 4. L'accord entre l'absorption de photoexcitation par transitions obliques, observée et calculée, est obtenu pour un ordre de grandeur correct du paramètre de variation du potentiel U_G.

Abstract. — The theory of optical absorption by photoexcitation is reviewed and further investigated. It is shown that a distinction is to be made between « oblique transitions » and « vertical transitions ». They correspond to different selection rules and imply different physical processes. They are also characterized by distinct transition probabilities, and it appears that oblique transition probabilities, is not energy independent as it has been assumed in the past.

The calculation of magnitude and spectral distribution of the absorption by oblique and vertical transitions permits the following conclusions : 1) Vertical transitions give an absorption that is about a hundred times greater than the oblique transition absorption. 2) The fundamental absorption in insulators and semiconductors is a vertical transition absorption. 3) Vertical transitions are not allowed for (alkali) metals. 4) Agreement between observed and calculated photoexcitation absorption by oblique transitions is achieved with the right order of magnitude for the potential variation parameter U_G.

Introduction. — La théorie de l'effet photoélectrique nécessite : 1) la description du processus d'excitation d'un électron du solide consécutive à l'absorption d'un photon, c'est ce que nous appelons le processus de photoexcitation et 2) l'analyse du processus d'émission, c'est-à-dire de la sortie du solide de l'électron ainsi excité.

La théorie de la photoexcitation fait partie de la théorie de l'absorption optique des solides. On sait que les ondes électromagnétiques sont amorties dans les métaux, par suite de la conductibilité σ qui exprime dans quelle mesure les électrons du métal sont mis en mouvement par le champ électrique de l'onde. Avec l'indice de réfraction complexe $n' = n(1 - i\varkappa)$, qui inclut le coefficient d'extinction $\varkappa$, on peut écrire pour l'amplitude de l'onde

$$A(x, t) = \mathrm{A}_0 \, e^{i\omega\left(t - \frac{n'}{c}x\right)} = \mathrm{A}_0 \, e^{-\frac{n\varkappa\omega}{c}x} \, e^{i\omega\left(t - \frac{n}{c}x\right)}.$$

Le coefficient d'absorption de l'intensité lumineuse sera donc

$$\alpha = 2n\,\varkappa\omega/c \quad \text{ou} \quad \alpha = 4\pi\sigma/c$$

puisqu'on montre facilement que $n\varkappa\omega = 2\pi\sigma$. On peut donc aussi exprimer le pouvoir d'absorption, à partir du coefficient de conductibilité σ exprimé en s^{-1} ou en $Q^2.s/g.cm^3$. L'absorption de conductibilité a pû être décrite dans le cadre des théories classiques [1], mais la comparaison de la théorie avec l'expérience n'est satisfaisante que pour l'infrarouge et non pas pour la lumière visible et surtout ultraviolette. Dans cette région spectrale on doit tenir compte de transitions quantiques bande à bande pour les électrons du solide. Des études sur ces transitions de photoexcitation ont été effectuées par de Kronig [2], Bethe [3], Wilson [4], Butcher [5] et Dexter [6]. L'application à la théorie de l'effet photoélectrique de volume a été faite par Mayer et Thomas [7].

La probabilité de transition. — Pour calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ ou le coefficient de « conductibilité » $\sigma(\nu)$, il suffit de calculer le nombre $s(\nu)$ d'électrons excités par la lumière de fréquence ν par s et par cm³ du métal, puisque le théorème de Poynting prévoit pour l'énergie électromagnétique absorbée par s et par cm³

$$\sigma(\nu) . E^2 = s(\nu) . h\nu.$$

Soit $s(\bar{k}, \nu)$ la probabilité de transition par s et par cm³ sous l'action de la lumière de fréquence ν, pour un électron dont le nombre d'onde initial est $\bar{k}$. Comme le nombre d'électrons par cm³ et par

élément de volume de l'espace des k est égal à $2/8\,\pi^3\,d^3k$, on aura

$$s(\nu) = \int \frac{2}{8\pi^3} s(\bar{k}, \nu)\, d^3 k.$$

Les électrons du solide sont décrits par une fonction d'onde de Bloch, normalisée au volume de périodicité V :

$$\psi_{n,\bar{k}}(\bar{r}) = V^{-1/2}\, u_{n,\bar{k}}(\bar{r})\,.\, e^{i\bar{k}.\bar{r}}$$

avec

$$\int_V |\psi_{n,\bar{k}}|^2\, d^3 r = 1 \quad \text{et} \quad \int_{1\,\text{cm}^3} |u_{n,\bar{k}}|^2\, d^3 r = 1.$$

Plus loin nous sous-entendons l'indice n qui caractérise la bande d'énergie, en considérant une transition $\varepsilon(\bar{k}) \to \varepsilon'(\bar{k}')$. Les fonctions $u(r)$ possèdent la périodicité du réseau, que nous supposons à symétrie cubique.

$$u_{\bar{k}}(\bar{r}) = u_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{m}a), \qquad \bar{m} = (m_1, m_2, m_3).$$

Cette périodicité permet d'écrire le développement en série de Fourier

$$u_{\bar{k}}(\bar{r}) = \sum_G a_G\, e^{i\bar{G}.\bar{r}} \quad \text{avec } \bar{G} = \frac{2\pi\bar{n}}{a}; \; \bar{n} = (n_1, n_2, n_3).$$

où $2\pi/a$ est le vecteur de base du « réseau réciproque », tandis que a est le vecteur de base du « réseau ». On aura aussi un développement semblable pour le potentiel

$$U(\bar{r}) = \sum_G U_G\, e^{i\bar{G}.\bar{r}}.$$

Remarquons que l'énergie $\varepsilon(\bar{k})$ et que la fonction $u_{\bar{k}}$ sont périodiques dans le réseau réciproque :

$$\varepsilon(\bar{k} + \bar{G}) = \varepsilon(\bar{k}) \quad \text{et} \quad u_{\bar{k}+\bar{G}}(\bar{r}) = u_{\bar{k}}(\bar{r}).$$

La probabilité de transition est donnée par

$$s(\bar{k}, \nu) = \frac{1}{t} |< k'|H'|k >|^2 \left[\frac{4 \sin^2 \Omega t/2\hbar}{\Omega^2}\right]$$

avec $\Omega = \nu'(k) - \varepsilon(k) - h\nu$. Nous obtenons donc la conservation de l'énergie $\varepsilon' = \nu + h\nu$ puisque pour un temps t assez grand, il reste

$$s(\bar{k}, \nu) = \frac{2\pi}{\hbar} |< k'|H'|k >|^2\, \delta(\Omega).$$

L'hamiltonien d'interaction entre l'électron et le photon est

$$H' = \frac{ie\hbar}{mc} \bar{A}.\nabla = \frac{ie\hbar}{mc} A_0\, e^{i\bar{\eta}.\bar{r}}\, \bar{a}.\nabla$$

si le photon est décrit par le potentiel vecteur

$$\bar{A} = \bar{a}\, A_0\, e^{i(\omega t + \bar{\eta}.\bar{r})}$$

$\bar{a}$ est le vecteur de polarisation et $\bar{\eta} = n\omega/c$ est le vecteur d'onde. L'élément de matrice contiendra deux termes, en effet

$$< k'|H'|k > = \frac{ie\hbar}{mc} \int_V A_0\, e^{i\bar{\eta}.\bar{r}}\, \psi^*_{\bar{k}'}(\bar{a}.\nabla)\, \psi_{\bar{k}}\, d^3 r$$

$$= \frac{ie\hbar}{mcV} A_0 \int_V e^{i(\bar{k}-\bar{k}'+\bar{\eta})\bar{r}}\, u^*_{\bar{k}'}[\bar{a}.\nabla + i\bar{a}.\bar{k}]\, u_{\bar{k}}\, d^3 r.$$

On peut négliger η par rapport à k et k'. De plus on peut se ramener à une intégration sur une seule cellule élémentaire de volume a^3. Il suffit de poser en effet $\bar{r} = \bar{r}_0 + \Sigma\bar{m}\cdot a$, la somme étant étendue aux N cellules élémentaires du volume V, $\bar{r}_0$ étant pris dans une cellule élémentaire à partir d'un des sommets de la cellule cubique. On obtient à cause de la périodicité de $u(r)$:

$$< k'|H'|k > = \frac{ie\hbar A_0}{mcV} \sum e^{i(\bar{k}-\bar{k}')\bar{m}a} \int_{a^3} e^{i(\bar{k}-\bar{k}').\bar{r}_0}\, u^*_{\bar{k}'}[\bar{a}.\nabla + i\bar{a}.\bar{k}]\, u_{\bar{k}}\, d^3 r_0.$$

L'élément de matrice ne sera appréciable que si les exponentielles de la somme sont égales à l'unité, c. à d. pour $\bar{k}' - \bar{k} = \bar{G} = 2\pi\bar{n}/a$. Ceci exprime la conservation de l'impulsion. En remarquant encore que le potentiel scalaire est nul pour la radiation, et que $A = cE/\omega$, on a

$$< k'|H'|k > = \frac{ie\hbar E}{m\omega a^3} \int_{a^3} e^{-i\bar{G}.\bar{r}}\, u^*_{\bar{k}'}[\bar{a}.\nabla + i\bar{a}.\bar{k}]\, u_{\bar{k}}\, d^3 r.$$

Les transitions verticales et les transitions obliques. — La transition de photoexcitation est donc régie par les relations de conservation de l'énergie et de l'impulsion

$$\varepsilon' = \varepsilon + h\nu \quad \text{et} \quad \bar{k}' = \bar{k} + \bar{G} = \bar{k} + \frac{2\pi}{a}\bar{n}.$$

Nous distinguons (*fig.* 1*a*) les transitions verticales, avec $\bar{k}' = \bar{k}$ et les transitions obliques, avec $\bar{k}' = \bar{k} + \bar{G}(G \neq 0)$. On a toujours identifié ces deux types de transitions, en se basant sur la périodicité en G de l'énergie ε, et en ne considérant que la première zone de Brillouin. Cette distinction est cependant essentielle.

1) Ces deux types de transition représentent des phénomènes physiquement distincts. *Les transitions obliques* correspondent à une réflection de Bragg de l'électron sur le réseau cristallin en même temps qu'il absorbe l'énergie $h\nu$ du photon incident. Dans *les transitions verticales* par contre il n'y a pas de réflection de Bragg. L'interaction entre l'électron et le photon, demande évidemment toujours la présence d'un troisième corps pour réaliser la conservation de l'énergie et de l'impulsion. Tamm et Schubin [8] en déduisaient pour l'effet photoélectrique de volume, que la photoex-

citation doit nécessairement être accompagnée d'une réflection de Bragg sur le réseau cristallin. Cela ne serait vrai que pour un électron parfaitement libre, décrit par une parabole d'énergie. En fait les transitions verticales sont permises,

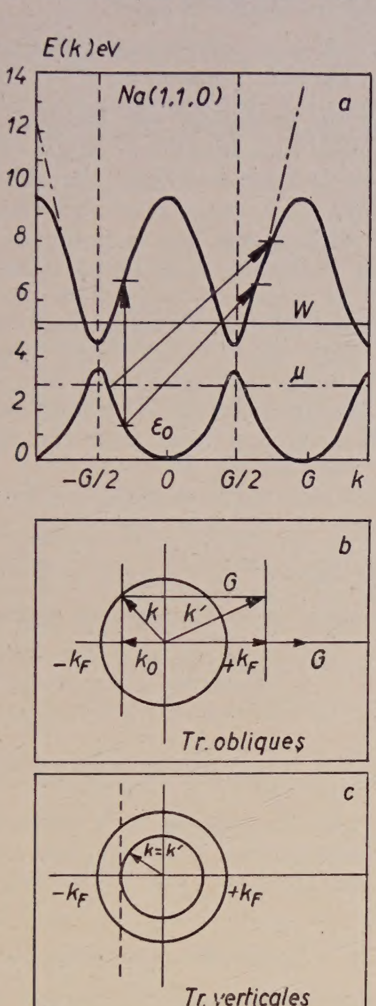


Fig. 1. — Schéma pour la photoexcitation par transitions verticales et par transitions obliques.

à cause de la périodicité des diagrammes $\varepsilon(k)$, ce qui est d'ailleurs aussi une conséquence du fait que l'électron est soumis au potentiel périodique du réseau. Notons encore qu'un électron parfaitement libre ne pourrait pas non plus être excité dans une transition oblique, avec réflection de Bragg, puisque cet électron ne ressent pas la périodicité du potentiel. Nous trouverons d'ailleurs plus loin que la probabilité de transition est nulle dans ce cas.

2) En utilisant l'approximation des électrons quasi-libres, on peut mettre en évidence la différence entre ces deux processus de photoexcitation d'une façon très simple.

Nous supposons donc que

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{et} \quad \varepsilon'(k') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$$

pour les valeurs de k et k' qui interviennent dans les transitions étudiées. Cette approximation est assez justifiée pour les métaux alcalins. La figure 1*a* donne en effet le diagramme $\varepsilon(k)$ pour la direction (1, 1, 0) du Na, d'après les calculs de Slater [9], Wigner et Seitz [10]. Nous y avons également indiqué le niveau de Fermi μ et le niveau du vide W. L'échelle des énergies y est donnée en eV.

Dans le cas des transitions obliques, on obtient pour la condition de conservation de l'énergie et de l'impulsion, lors de l'absorption de la lumière de fréquence ν

$$\Omega(k) = \frac{\hbar^2}{2m}[(\bar{k} + \bar{G})^2 - k^2] - h\nu = 0$$

avec

$$k_0 = \frac{G}{2}\left(\frac{h\nu}{h\nu_G} - 1\right) \quad \text{avec} \quad h\nu_G = \frac{\hbar^2 G^2}{2m}.$$

La surface $\Omega(k) = 0$ est donc le plan perpendiculaire au vecteur $\bar{G}$, à la distance k_0 de l'origine, dans l'espace des k. Ce plan est représenté à la figure 1*b*. Puisque les électrons sont dans leur état initial à l'intérieur de la sphère de Fermi de rayon k_F, au moins à 0 °K, on a $-k_F \leqslant k_0 \leqslant +k_F$ donc

$$h\nu_1 = h\nu_G(1 - 2k_F/G) < h\nu < h\nu_2 = h\nu_G(1 + 2k_F/G).$$

A chaque valeur de G, correspond donc une région d'absorption comprise entre $h\nu_1$ et $h\nu_2$. Comme on a pour les métaux alcalins $k_F = (6\pi^2)^{1/3}/a$ on obtient pour le seuil d'absorption

$$h\nu_1 = 150 \quad \frac{n^2}{a^2}(1 - 1{,}24/n)$$

si $h\nu_1$ est en eV et a en ampères. Mott et Jones [11] ont montré que les seules valeurs acceptables de $\bar{n} = (n_1, n_2, n_3)$ sont telles que $n_1 + n_2 + n_3$ soit un nombre pair. On peut donc avoir $n = \sqrt{2}$ pour (1, 1, 0) ; $n = 2$ pour (2, 0, 0) ; $n = \sqrt{6}$ pour (2, 1, 1) ; etc. Le tableau I donne les valeurs de $h\nu_G$ et de $h\nu_1$ pour les métaux alcalins et différentes valeurs de n.

Il est important de remarquer que les électrons excités par la lumière de fréquence ν dans des transitions obliques, possèdent un spectre d'énergie

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + h\nu < \varepsilon' < \mu + h\nu$$

avec

$$\varepsilon_0 = \frac{h\nu_G}{4}(1 - h\nu/h\nu_G)^2 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$

on peut exciter en effet des électrons, dont le nombre d'onde $k_0 \leqslant k \leqslant k_F$. A la figure 1*a* on trouve les deux transitions obliques extrêmes pour

une fréquence ν. ε_0 est l'énergie minimum des électrons qui peuvent être excités.

Dans le cas des transitions verticales, la condition de conservation d'énergie et d'impulsion est vérifiée pour

$$\Omega(k) = \varepsilon' - \varepsilon - h\nu = \Delta E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1} - h\nu = 0$$

si nous avons deux paraboles opposées comme dans le cas de la figure 1-a, caractérisées par les masses effectives m_1 et m_2. La surface $\Omega(k) = 0$ est donc maintenant la sphère de rayon k, comprise dans la sphère de Fermi. A cause de la périodicité de $\varepsilon(k)$, on voit que le seuil d'absorption est encore $h\nu_1$ comme pour les transitions obliques. Mais on remarque que les électrons excités pour une fréquence ν ne correspondent maintenant qu'à une seule énergie $\varepsilon' = \varepsilon + h\nu$.

3) La probabilité de transition $s(\bar{k}, \nu)$ est différente suivant qu'on a des transitions verticales ou des transitions obliques. *Pour les transitions obliques* on a l'élément de matrice

$$M = M_G = \int \mathrm{e}^{-i\bar{G}.\bar{r}} u^*_{\bar{k}'} [\bar{a}.\nabla + i\bar{a}.\bar{k}] u_{\bar{k}} \, \mathrm{d}^3 r$$

et *pour les transitions verticales* on a l'élément de matrice

$$M = M_0 = \int u^*_{\bar{k}'} \bar{a}.\nabla \, u_{\bar{k}} \, \mathrm{d}^3 r + i\bar{a}.\bar{k} \int u^*_{\bar{k}'} u_{\bar{k}} \, \mathrm{d}^3 r.$$

Pour estimer ces éléments de matrice il faut connaître les fonctions d'ondes $u_{\bar{k}}$ et $u_{\bar{k}'}$. Dans le cas des transitions verticales, on voit que l'élément de matrice en $\bar{a}\cdot\nabla$ est nul si les deux états sont de même parité, par exemple deux états s. Nous aurons donc

$$M = M_+ = i\bar{a}.\bar{k} \int u^*_{\bar{k}'} u_{\bar{k}} \, \mathrm{d}^3 r \sim k \qquad \text{pour} \qquad \Delta\pi = +1.$$

Si par contre les deux états sont de parité opposée, un état s et un état p par exemple, le premier terme sera prédominant.

$$M = M_- = \int u^*_{\bar{k}'} \bar{a}.\nabla \, u_{\bar{k}} \, \mathrm{d}^3 r = \mathrm{Cte} \qquad \text{pour} \qquad \Delta\pi = -1.$$

Cette remarque a été faite par Dexter [6] qui ne considère que l'élément de matrice des transitions verticales pour l'absorption optique dans les semi-conducteurs. Dans le calcul de l'absorption optique des métaux on n'a pas fait [1] [5] de distinction entre M_G et M_0. On a aussi laissé tomber l'élément de matrice M_+, en admettant [3] l'orthogonalité des fonctions $u_{\bar{k}}(\bar{r})$. Ainsi le calcul de Butcher [5] ne fait intervenir que la première partie de l'élément de matrice M_G. Nous remarquons cependant que la seconde partie de M_G ne peut pas être négligée, même si on admet l'orthogonalité des fonctions $u_{\bar{k}}(\bar{r})$, à cause du facteur exponentiel.

Comme la fonction d'onde $\psi_{n,\bar{k}}(\bar{r})$ vérifie l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U\right) \psi_{n,\bar{k}} = \varepsilon_n(k) \; \psi_{n,\bar{k}}$$

on aura pour les fonctions $u_{n,\bar{k}}(\bar{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} - \frac{i\hbar^2}{m} \bar{k}.\nabla + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U\right] u_{n,\bar{k}} = \varepsilon_n(k) \; u_{n,\bar{k}}.$$

Puisque cet opérateur est hermétique, on a l'orthogonalité des fonctions $u_{n,\bar{k}}(\bar{r})$ et $u_{n',\bar{k}}(\bar{r})$ qui sont en fait les fonctions qui interviennent dans M_+ où $\bar{k}' = \bar{k}$. Mais pour avoir cette orthogonalité, il faut encore que le potentiel U soit le même pour l'électron dans l'état initial et dans l'état final. Si nous supposons donc que l'électron soit faiblement lié dans l'état initial et que l'électron soit libre dans l'état final, nous aurons $M_+ \neq 0$. Si nous considérons par contre un électron libre ou un électron faiblement lié dans un même potentiel aussi bien pour son état initial que final, nous aurons $M_+ = 0$.

Comme on peut toujours poser le développement en série

$$u_{\bar{k}}(\bar{r}) = \sum a_G \, \mathrm{e}^{i\bar{G}.\bar{r}} \quad \text{et} \quad u_{\bar{k}'}(\bar{r}) = \sum a'_G \, \mathrm{e}^{i\bar{G}.\bar{r}}$$

on peut écrire pour les éléments de matrice

$$M_+ = i\bar{a}.\bar{k}[\sum a'_{-G}.a_G] \, a^3$$

$$M_- = i\bar{a}.\bar{G}[\sum a'_{-G}.a_G] \, a^3 \quad \text{avec} \quad G \neq 0, \qquad \text{et}$$

$$M_G = i\bar{a}.(\bar{G} + \bar{k}) \left[\sum_{G'} a'_{-G'}.a_{G'+G}\right] a^3 \quad \text{avec} \quad G \neq 0.$$

Ces éléments de matrice sont donc bien différents. Pour les estimer nous supposons que l'électron soit lié dans son état initial au potentiel périodique

$$U = \sum U_G \, \mathrm{e}^{i\bar{G}.\bar{r}} \quad \text{avec} \quad U_0 = 0$$

et que l'électron soit libre dans son état final. Pour l'électron libre on aura $u_{\bar{k}'}(\bar{r}) = 1$, il en résulte que $M_- = 0$. Si le potentiel U ne présente que de faibles variations, on peut appliquer un calcul de perturbation pour calculer la fonction d'onde dans l'état initial. On trouve

$$\psi_{\bar{k}} = \psi^0_{\bar{k}} + \sum_{G\neq 0} \frac{U_G}{\varepsilon(k) - \varepsilon'(k')} \psi^0_{\bar{k}'} \quad \text{avec} \quad \bar{k}' = \bar{k} + \bar{G}.$$

Donc

$$u_{\bar{k}}(\bar{r}) = 1 - \sum_{G\neq 0} \frac{U_G}{h\nu} \mathrm{e}^{i\bar{G}.\bar{r}}.$$

On obtient donc finalement pour les éléments de matrice

$$M_+ = i\bar{a}.\bar{k} \, a^3 \; ; \; M_- = 0 \; ; \; M_G = -i\bar{a}.\bar{k}' \frac{U_G}{h\nu} a^3.$$

M_G est donc proportionel à $\bar{k}' = \bar{k} + \bar{G}$ et non pas à $\bar{G}$ comme il résultait du calcul de Butcher. La

probabilité de transition n'est donc pas indépendante de l'énergie de l'électron excité [5] [7]. Aussi notre probabilité de transition sera égale au double environ de la probabilité de transition de Butcher, près du seuil $h\nu_1$.

Le coefficient d'absorption pour les transitions obliques. — Nous avons vu que le coefficient d'absorption α est proportionnel au coefficient σ qui sera donné par l'expression suivante

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{E^2}\int \frac{2}{8\pi^3} s(\bar{k}, \nu)\, d^3 k$$

$$= \frac{\hbar^3}{2h\nu}\left(\frac{e}{m\pi a^3}\right)^2 \int |M|^2\, \delta(\Omega)\, d^3 k.$$

Considérons maintenant un élément de surface dS sur la surface $\Omega(k) = 0$. Comme on aura dans la direction normale à cette surface $d\Omega = \nabla_k \Omega . dk$, on peut écrire $d^3 k = dS\, d\Omega / \nabla_k \Omega$. Il en résulte que

$$\sigma(\nu) = \frac{\hbar^3 e^2}{2h\nu m^2 \pi^2 a^6} \int \frac{|M|^2}{\nabla_k \Omega}\, dS.$$

Pour les transitions obliques, on aura un effet de polarisation dans l'absorption optique si on a un monocristal avec une direction bien définie de $\bar{G}$. En effet $M_G \sim \bar{a} . \bar{k}'$. Pour la lumière polarisée // G, on aura donc $M_G \sim G\text{-}k_0 \geqslant G\text{-}k_F > k_F$ et pour la lumière polarisée $\perp$ G, on aura $M_G \sim k_\perp \leqslant k_F$. Pour la lumière non palarisée ou quand la direction de $\bar{G}$ est quelconque, on peut prendre la valeur moyenne

$$|M|^2 = |M_G|^2 = \frac{k'^2}{2}\left(\frac{U_G}{h\nu}\right)^2 a^6.$$

Pour les transitions obliques, la surface $\Omega(k) = 0$ est le plan k_0.

$$\Omega(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(G^2 + 2k_0 G) - h\nu \quad \text{et} \quad \nabla_k \Omega = \frac{\hbar^2}{m} G.$$

Posons $k'^2 = k_\perp^2 + (G\text{-}k_0)^2$ et $dS = 2\pi k_\perp\, dk_\perp$ avec $0 \leqslant k_\perp \leqslant \sqrt{k_F^2 - k_0^2}$; et soit ε' et $\varepsilon_\perp = \varepsilon - \varepsilon_0$ les énergies correspondantes à k' et à $k_\perp$. On aura, si on intègre sur ε' :

$$\sigma(\nu) = \frac{U_G^2 e^2 m}{2\pi G \hbar^3}\left[\frac{(\mu + h\nu)^2 - (\varepsilon_0 + h\nu)^2}{(h\nu)^3}\right].$$

On peut mettre σ sous une autre forme, si on intègre sur $k_\perp$:

$$\sigma(\nu) = \frac{U_G^2 e^2 m}{4\pi G \hbar^3}\left[\frac{(h\nu - h\nu_1)(h\nu_2 - h\nu)}{(h\nu)^3}\right]$$
$$\left[\frac{(h\nu - h\nu_1)(h\nu_2 - h\nu) + 2(3h\nu_G - h\nu)^2}{8(h\nu_G)^2}\right].$$

Au dernier facteur près, nous obtenons ainsi la formule calculée par Wilson [4] et Butcher [5], qu'on obtient si on utilise $\bar{G}$ au lieu de $\bar{k}'$ dans M_G.

Les points expérimentaux, auxquels nous allons comparer nos résultats théoriques, sont repris de

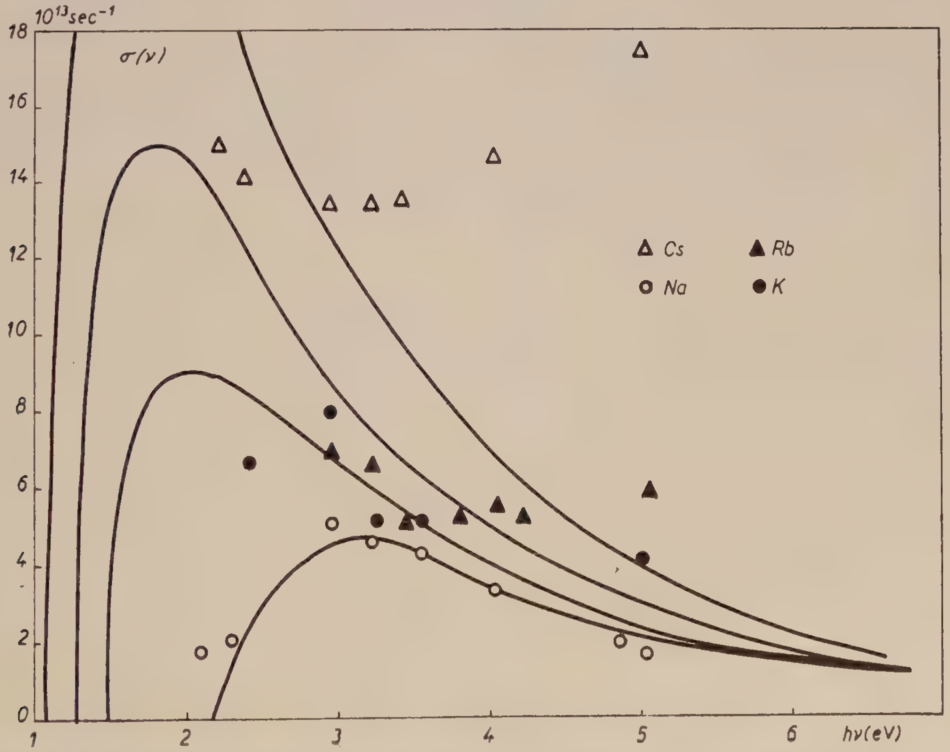


FIG. 2. — Points expérimentaux et courbes théoriques pour l'absorption de photoexcitation, exprimés par le coefficient de conductibilité, pour quatre métaux alcalins.

Butcher [5], qui a déduit l'absorption de conductibilité classique [1] de l'absorption observée expérimentalement. La figure 2 donne ces valeurs « expérimentales » de $\sigma(\nu)$ pour les métaux alcalins. Les courbes en trait plein sont les courbes théoriques $\sigma(\nu)$ calculées d'après les formules précédentes, en adaptant la valeur de U_G et en utilisant la plus petite valeur possible $n = \sqrt{2}$.

L'allure générale des courbes est semblable à celle des courbes de Butcher, mais nous trouvons un accord avec les points expérimentaux pour des valeurs de U_G de l'ordre de 2 à 3 eV, tandis que Butcher doit introduire des valeurs de l'ordre de 0,3 à 0,5 eV.

Mais il est possible de calculer la valeur de U_G pour les métaux alcalins par une méthode indépendante. C'est la méthode de Bethe [3] que nous avons appliquée au cas des métaux alcalins.

$$U_G = 2{,}28\, Z^{1/3}\, F'(b)/a^3 \quad \text{avec} \quad b = Z^{-1/3}\, n/2a$$

où U_G est en eV et a en ampères. La fonction $F'(b)$ est le facteur de forme connu de la théorie de la diffusion des rayons X. Le tableau I contient les valeurs calculées ainsi pour U_G avec les trois premières valeurs de n. On voit que les valeurs calculées pour $n = \sqrt{2}$ sont de l'ordre de grandeur de 4 eV, ce qui est en bon accord avec nos valeurs « expérimentales ».

Les valeurs du seuil d'absorption $h\nu_1$ indiquées dans le tableau I, montrent qu'on doit tenir compte, plus loin dans l'ultraviolet, des autres valeurs de n. Ceci explique sans doute la divergence entre les points expérimentaux et la courbe

TABLEAU I

	n	Na	K	Rb	Cs
a(A)		4,24	5,25	5,62	6,05
$h\nu_G$(eV)	$\sqrt{2}$	16,7	10,9	9,5	8,2
	2	33,4	21,8	19,0	16,4
	$\sqrt{6}$	50	32,6	28,5	24,6
$h\nu_1$(eV)	$\sqrt{2}$	2,07	1,35	1,18	1,02
	2	12,7	8,6	7,2	6,4
	$\sqrt{6}$	24,7	16,1	14,1	12,4
U_G(eV)	$\sqrt{2}$	4,5	4,1	5,3	6,0
	2	3,1	3,0	4,0	4,8
	$\sqrt{6}$	2,4	2,5	3,4	4,1
U_G(eV)	exp.	2,0	2,2	2,6	3,2
$h\nu_2$(eV)	$\sqrt{2}$	31,0	20,4	17,8	15,3
μ(eV)		3,1	2,1	1,7	1,5
W(eV)		5,3	4,3	3,7	3,4

théorique pour le Cs puisqu'un second spectre d'absorption commence à 6,4 eV. Mais notons de plus qu'on n'est pas fixé dans ce cas, sur la validité de l'approximation de l'électron libre, qui a servi dans tous ces calculs.

Nous pouvons conclure que l'absorption optique des métaux alcalins, est très bien décrite en supposant une photoexcitation par des transitions obliques.

Le coefficient d'absorption pour les transitions verticales. — Le coefficient $\sigma(\nu)$ est encore donné par la même formule de départ. Mais maintenant

$$|M|^2 = |M_+|^2 = \frac{k^2}{2}\, a^6.$$

Puisque la distribution de $\bar{k}$ est uniforme pour les électrons qui peuvent être excités, la polarisation de la lumière sera sans influence.

La surface $\Omega(k) = 0$ est maintenant la sphère de rayon k et $\mathrm{d}S = k^2\, \mathrm{d}\omega$. Si nous avons deux paraboles d'énergie opposées par leur sommet, comme dans la figure 1a, caractérisées par des masses effectives m_1 et m_2 avec $\gamma = m_1/m_2$ on aura

$$\Omega(k) = \frac{-\hbar^2}{2m_1}(1 + \gamma)\, k^2 + \Delta E - h\nu$$

et

$$\nabla_k\, \Omega = \frac{\hbar^2}{m}(1 + \gamma)\, k.$$

Finalement

$$\sigma(\nu) = \frac{\hbar}{h\nu}\, \frac{e^2}{\pi m_1(1 + \gamma)}\, k^3 = \frac{2^{3/2}\, m^{1/2}}{(1 + \gamma)^{1/2}}\, \frac{e^2}{\pi \hbar^2}\, \frac{(\Delta E - h\nu)^{3/2}}{h\nu}.$$

La variation de $\sigma(\nu)$ est donc bien différente pour les transitions verticales et pour les transitions obliques. Si nous calculons $\sigma(\nu)$ pour le cas du Na avec $\Delta E = 9{,}5$, $m_1 = m$ et $m_2 = 2m$, on obtient

$$\sigma(\nu) = 4{,}6\; 10^{14}\, \frac{(\Delta E - h\nu)^{3/2}}{h\nu} \text{ en s}^{-1}.$$

On obtient ainsi des valeurs de $\sigma(\nu)$ qui sont de l'ordre de 100 fois plus grandes que les valeurs obtenues pour le Na dans le cas des transitions obliques. Nous pouvons conclure que les transitions verticales doivent être interdites pour l'absorption optique des métaux alcalins. Ce résultat est assez évident puisque nous pouvons admettre l'orthogonalité des fonctions $u_{\bar{k}}$, parce qu'en fait l'électron ressent le même potentiel dans son état initial et final.

Mais cela n'est pas toujours vrai. Dans les semiconducteurs et isolants [6], on observe en effet une absorption fondamentale, dûe aux transitions des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, qui est décrite par une formule du type

$$\alpha(\nu) = (m_1/m)^{1/2}\, C^{-5/2}\, 1{,}54\; 10^6\, \frac{(h\nu - \Delta E)^{3/2}}{h\nu} \text{ en cm}^{-1}.$$

où la valeur de C dépend de la configuration des diagrammes d'énergie. Quand on a deux paraboles qui sont opposées par leur sommet, avec leurs concavités proches l'une de l'autre, on a $C = 1 + \gamma$. Cette formule correspond à l'élément de matrice $M = M_+ \sim k$. On obtient une dépendance en $(h\nu - \Delta E)^{1/2}/h\nu$ quand on a des transitions avec $\Delta\pi = -1$ et $M = M_- = $ Cte.

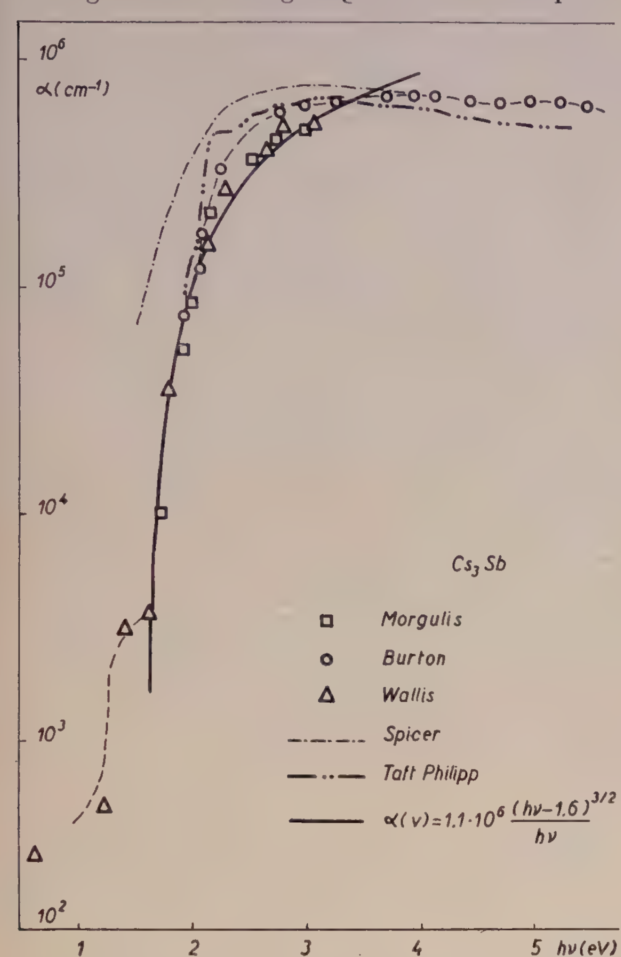


Fig. 3. — Déterminations expérimentales du coefficient d'absorption pour le semiconducteur Cs_3Sb.

La figure 3 donne le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ pour l'absorption optique du semiconducteur Cs_3Sb. On y trouve les résultats expérimentaux de Morgulis [12], Burton [13], Wallis [14], Spicer [15], Taft et Philipp [16] ainsi que la courbe théorique

$$\alpha(\nu) = 1{,}1\ 10^6\ (h\nu - 1{,}6)^{3/2}/h\nu$$

ce qui correspond très bien à l'ordre de grandeur prévu théoriquement. Les déviations des points expérimentaux par rapport à cette courbe, sont dûes à des impuretés du réseau. Notons d'ailleurs que l'absorption des isolants et semiconducteurs peut être compliquée par des transitions « indirectes », qui correspondent à une photoexcitation avec absorption ou émission simultanée de phonons de vibration du réseau [6].

De toute façon nous pouvons conclure que les transitions verticales ne sont pas interdites dans les isolants et semiconducteurs. L'orthogonalité des fonctions $u_{\vec{k}}$ n'y est donc pas réalisée, ce qui demande que l'électron ressent un potentiel différent suivant qu'il est dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. Les transitions obliques, avec réflection de Bragg ne sont pas interdites non plus, mais leur intensité est négligeable par rapport aux transitions verticales.

Nous remercions M. le Professeur de Hemptinne, pour ses suggestions et intéressantes discussions.

Manuscrit reçu le 23 septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Seitz (F.), Modern Theory of Solids, 1940.
[2] Kronig (R. de L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **124**, 409.
[3] Sommerfeld (A.), Bethe (H.), *Handb. der Physik*, 1933, **24**, 2.
[4] Wilson (A. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **151**, 274 ; Theory of Metals, 1936.
[5] Butcher (P. N.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, A **64**, 765.
[6] Dexter (D. L.), *Nuovo Cimento*, Suppl., 1958, **2**, 245 ; Proceedings of the Photoconductivity Conference at Atlantic City, 1954, 1956.
[7] Mayer (H.), Thomas (H.), *Z. Physik*, 1957, **147**, 419.
[8] Tamm, Schubin, *Z. Physik*, 1931, **68**, 97.
[9] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 794 ; *Rev. Mod. Physics*, 1934, **6**, 209.
[10] Wigner (E.), Seitz (F.), *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 804 ; 1934, **46**, 509.
[11] Mott (N. F.), Jones (H.), Theory of the properties of Metals and Alloys, 1936.
[12] Morgulis, Borjiak, Diatlonizkaja, *Ivest. Akad. Nauk.*, USSR, 1948, **12**, 126.
[13] Burton, *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 231.
[14] Wallis, *Ann. Phys.*, 1956, **17**, 401.
[15] Spicer, *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 114.
[16] Taft, Philipp, *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 1583.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DE SYMÉTRIE INTRINSÈQUES VIS-A-VIS DU GROUPE D'INVERSION EN THÉORIES DES PARTICULES ET LE RAPPORT SPIN-STATISTIQUE

Par K. H. TZOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — Dans les théories générales des particules ayant pour équations de champ celles du type (1)-(5), on démontre d'abord des propriétés de symétrie intrinsèques de certains opérateurs matriciels en rapport avec chacune des opérations d'inversion. A l'aide de ces propriétés intrinsèques, il est montré que les inversions antiunitaires-unitaires ou celles unitaires-antiunitaires peuvent toutes déterminer la statistique des particules élémentaires suivant leur spin, si l'on postule l'invariance des règles de quantification des champs par rapport à l'une quelconque de ces opérations. Les inversions unitaires-unitaires ou celles antiunitaires-antiunitaires, au contraire, sont incapables de la détermination des statistiques. On remarque en particulier que l'invariance *CPTM*, comme l'invariance *CPT*, n'est pas une invariance automatique en théorie quantique des champs ; elles n'y sont assurées que si les particules élémentaires obéissent à leur bonne statistique respective suivant leur spin.

Abstract. — In the general theories of particles with field equations of the type (1)-(5), we study at first some intrinsic symmetry properties of certain matrix operators in connection with each of the inversion operations. With the aid of these intrinsic properties, it is shown that the antiunitary-unitary inversions or the unitary-antiunitary ones can all determine the statistics of elementary particles according to their spin, if we postulate the invariance of the field quantization rules under any one of these operations. The unitary-unitary inversions or the antiunitary-antiunitary ones, on the contrary, are incapable for the determination of particle statistics. It is particularly remarked that the *CPTM* invariance, like the *CPT* invariance, is not an automatical invariance in quantum theory of fields ; they are assured in this case only when elementary particles obey their respective good statistics according to their spin.

1. **Introduction.** — Dans des articles précédents, nous avons étudié l'invariance du champ de spin 1/2 par rapport à un groupe de symétrie composé d'inversions de l'espace (P), du temps (T), de la masse (M) et de la charge (C), groupe d'inversion à seize éléments (opérations d'inversion) [1]. Nous y avons précisé en particulier l'identification des états propres d'une particule de spin 1/2 engendrés par chacune des seize opérations de ce groupe.

Cette étude et ses conclusions se généralisent facilement aux autres théories des particules. La généralisation en est particulièrement évidente et directe quand les équations des champs sont exprimées toutes dans une expression semblable à l'équation de Dirac, à savoir,

$$\beta_\mu(\partial_\mu - iea_\mu)\,\Psi(x, m) + m\Psi(x, m) = 0. \qquad (1)$$

Les matrices β_μ obéissent à des règles non commutatives qui sont en général différentes suivant le spin des particules. Par exemple,

$$\beta_\mu\,\beta_\nu + \beta_\nu\,\beta_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \qquad (2)$$

en cas de spin 1/2, et

$$\beta_\lambda\,\beta_\mu\,\beta_\nu + \beta_\nu\,\beta_\mu\,\beta_\lambda = \delta_{\lambda\mu}\,\beta_\nu + \delta_{\mu\nu}\,\beta_\lambda \qquad (3)$$

en cas de spin 0 ou 1. Dans une théorie où les spins 0 et 1 sont superposés d'une certaine façon (champ vectoriel général sans condition supplémentaire) [2], nous avons aussi, au lieu des relations (3), les règles moins restrictives que ces dernières,

$$\Sigma_p(\beta_\lambda\,\beta_\mu\,\beta_\nu - \delta_{\lambda\mu}\,\beta_\nu) = 0 \qquad (4)$$

où p désigne toutes permutations des indices $\lambda\mu\nu$. Pour un certain champ général composé de spins s, s-1, s-2, ..., 1/2 (ou 0), les règles les plus générales que peuvent vérifier de toute façon les matrices β_μ sont

$$\sum_{n=0}^{s'} \frac{(-1)^n}{n!} \sum_{l_1=0}^{s'-1} \sum_{l_2=0}^{s'-1} \cdots \sum_{l_n=0}^{s'-1} \left(\frac{s-l_1}{s}\right)^2 \left(\frac{s-l_2}{s}\right)^2 \cdots \left(\frac{s-l_n}{s}\right)^2 . \, \Sigma_p\, \delta_{\mu_1\mu_2}\,\delta_{\mu_3\mu_4} \ldots \delta_{\mu_{2n-1}\mu_{2n}}\,\beta_{\mu_{2n+1}} \ldots \beta_{\mu_{2s+1}} = 0, \qquad (5)$$

où $s' = s + 1/2$ pour s = demi-entier-impair, et $s' = s$ pour s = entier. p désigne maintenant toutes les permutations des indices

$$\mu_1\,\mu_2\,\mu_3\,\ldots\,\mu_{2s+1}.$$

Dans ce qui suit, pour raison de simplicité sans pourtant perdre la généralité, nous supposerons que les β_μ sont des matrices hermitiennes.

Aux paragraphes suivants, nous allons traiter de la question de l'invariance des règles de quanti-

fication des champs par rapport à chacune des opérations d'inversion. A ce sujet, nous ne nous bornerons plus au seul champ de spin 1/2 et nous étendrons notre étude à tous les spins selon les théories qui ont pour équations de champ celles du type (1)-(5). Nous ne nous intéresserons pas à la structure détaillée de ces théories des particules. Mais les relations de commutation des matrices β_μ, (2)-(5), seront très utiles dans nos considérations ultérieures.

Dans la théorie quantique des champs, l'inversion du temps T est une opération toute particulière par le fait que T engendre une transformation antiunitaire des vecteurs d'état $\Omega(t)$ du système des champs [3], tandis que la transformation de $\Omega(t)$ induite par P, M ou C est toujours une transformation unitaire. En effet, dans la représentation de Schrödinger par exemple, les vecteurs d'état satisfont à l'équation de Schrödinger,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Omega_a(t) = H \, \Omega_a(t), \tag{6}$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système des champs considérés, fonctionnelle hermitienne des opérateurs d'émission et d'absorption. Sous l'opération T, nous avons évidemment

$$\Omega^*_{a'} = \mathfrak{J} \, \Omega_a, \quad \mathfrak{J}^+ = \mathfrak{J}^{-1}, \quad H' = \mathfrak{J} \, H \, \mathfrak{J}^{-1}, \tag{7}$$

où a' désigne l'état propre des champs correspondant à l'état a dans la référence $(\boldsymbol{r}, -t)$, et H' l'opérateur hamiltonien correspondant. La relation (7) représente une transformation antiunitaire des vecteurs d'état sous l'inversion T, transformation qui est naturellement la même aussi dans toutes autres représentations (celles d'Heisenberg, d'interaction, etc.) que dans la représentation de Schrödinger.

Soient Q et R deux grandeurs quelconques des champs. L'élément de matrice de Q par exemple entre états a et b est, selon (7),

$$< a|Q|b > = < b'|Q'|a' >, \tag{8}$$

où

$$Q' = \mathfrak{J} \, Q \, \mathfrak{J}^{-1} \tag{9}$$

est l'opérateur correspondant à Q dans la référence $(\boldsymbol{r}, -t)$. D'après (8) et (9), il est évident que, sous l'opération T,

$$< a|QR|b > = < b'|(QR)'|a' > = < b'|R'Q'|a' >. \tag{10}$$

Quand il s'agit d'une transformation unitaire des vecteurs d'état Ω sous P par exemple (ou sous C ou M), l'invariance des éléments de matrice s'exprime, au lieu de (8), par

$$< a|Q|b > = < a''|Q''|b'' >, \tag{11}$$

où

$$Q'' = \mathfrak{T} \, Q \, \mathfrak{T}^{-1}, \quad \Omega_{a''} = \mathfrak{T} \, \Omega_a, \quad \mathfrak{T}^\dagger = \mathfrak{T}^{-1}.$$

Dans ce cas, au lieu de (10), nous avons

$$< a|QR|b > = < a''|(QR)''|b'' > = < a''|Q''R''|b'' >. \tag{12}$$

Les relations (10) et (12) seront très utiles dans les considérations ultérieures des commutateurs ou anticommutateurs des opérateurs des champs.

Selon leur façon d'opération à la fois sur les opérateurs des champs et sur les vecteurs d'état comme nous avons précisé plus haut, les seize éléments du groupe d'inversion se divisent en quatre ensembles différents :

$A \equiv I, P, M, PM$;
$B \equiv C, CP, CM, CPM$;
$Y \equiv AT \equiv T, PT, MT, PMT$;
$Z \equiv BT \equiv CT, CPT, CMT, CPMT$.

En effet, les opérations A sont des inversions unitaires-unitaires dans le sens qu'elles engendrent chacune une transformation unitaire des opérateurs des champs et une transformation unitaire aussi des vecteurs d'état. Au même sens, les opérations B sont des inversions antiunitaires-unitaires, les Y antiunitaires-antiunitaires, et enfin les Z unitaires-antiunitaires. On remarque donc que P, T, C appartiennent à des catégories d'opération différentes.

Dans ce qui suit, nous allons montrer que l'invariance des règles de quantification des champs (1) par rapport aux inversions A et Y n'apporte aucune information sur la statistique des particules, mais elle exige pourtant l'unitarité de la matrice représentative de chacune de ces opérations sur les opérateurs des champs. Quant aux inversions B et Z, au contraire, l'invariance des règles de quantification par rapport à l'une quelconque d'entre elles fixe automatiquement la forme propre de ces règles, ce qui établit le rapport entre le spin et la statistique des particules. De plus, tout comme dans le cas des A et Y, cette invariance exige-t-elle aussi l'unitarité de la matrice représentative de chacune des inversions B et Z et encore aussi celle de la matrice θ définissant les champs adjoints.

Le rapport spin-statistique des particules élémentaires est une question beaucoup étudiée antérieurement, notamment par Pauli [4] [5]. Pauli a examiné ce problème en détail en partant des postulats divers [4], par exemple ceux que l'énergie totale d'un champ quantifié et la mesure de la probabilité physique doivent être non négatives. Mais, il s'agit par là des propositions qui, *a priori*, ne font pas partie de la structure interne des

théories des particules elles-mêmes. Cependant, Pauli et Belinfaute [5] ont examiné aussi la possibilité de déterminer les statistiques des particules par postuler l'invariance C. Leur conclusion est affirmative. Par l'invariance C ou par celle sous toute autre opération d'inversion, il s'agit bien des conditions sur la structure même des théories des particules.

De son côté, Schwinger a étudié la possibilité de déterminer les statistiques des particules en postulant l'invariance des règles de quantification par l'inversion du temps T [3]. Mais Watanabe a ensuite montré que ce n'est pas l'invariance T mais l'invariance CT qui permet de déterminer les statistiques [6]. Sa conclusion, pourtant, n'est pas en contradiction avec celle de Schwinger. En fait, c'est bien effectivement l'invariance CT mais non l'invariance T qu'a considérée Schwinger, si T est défini comme l'opération antiunitaire-antiunitaire de Wigner [7] au lieu de l'opération unitaire-antiunitaire définie par Racah et Pauli [8], celle-ci étant en réalité l'inversion CT.

Dans ce qui suit, nous allons considérer l'invariance par rapport à toutes les seize inversions en vue d'examiner la possibilité de la détermination des statistiques des particules. D'une telle étude, nous croyons que, d'une façon exhaustive, est résolu le problème sur la détermination des statistiques des particules élémentaires par l'invariance vis-à-vis des inversions. En ce qui concerne les invariances C, T, CT, nos conclusions seront en accord avec celles de Pauli et Belinfante. de Schwinger et de Watanabe.

On remarque enfin que, dans les études antérieures sur le rapport spin-statistique, un postulat fondamental a toujours été essentiel, postulat que nous pouvons appeler « condition de causalité ». Selon cette condition, deux observables quelconques commutent toujours, s'ils sont localisés à deux points de l'espace-temps séparés d'une distance du genre espace. En d'autres termes, deux observables de ce genre sont mesurables simultanément, car la mesure de l'un ne doit causer aucune perturbation à celle de l'autre, étant donné qu'il n'existe pas de propagation physique ayant une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière. C'est là une condition physique fondamentale de la mesurabilité, qui restera essentielle aussi dans la présente étude sur les règles de quantification des champs.

2. **Propriétés de symétrie intrinsèques de certaines matrices en rapport avec les inversions dans les théories des particules.** — Dans le cadre général des théories des particules ayant pour équations de champ celles du type (1)-(5), nous allons d'abord démontrer certaines propriétés intrinsèques relatives à leur structure en rapport avec les inversions. A ce sujet, nous devons bien distinguer les inversions unitaires des inversions antiunitaires vis-à-vis des opérateurs des champs et les traiter séparément.

D'abord, les champs adjoints $\overline{\Psi}$ doivent vérifier les équations du type

$$\beta_\mu^T(\partial_\mu + iea_\mu)\overline{\Psi}^T(x, m) - m\overline{\Psi}^T(x, m) = 0, \quad (13)$$

où l'indice supérieur T désigne la transposition des matrices.

En comparant (13) à l'équation (1), on définit les champs adjoints par

$$\overline{\Psi}(x, m) = \Psi^\dagger(x, m)\,\theta, \quad (14)$$

θ étant une matrice non singulière vérifiant les conditions

$$\theta\beta_i = -\beta_i\,\theta, \quad \theta\beta_4 = \beta_4\,\theta, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (15)$$

On peut alors poser en général

$$\theta^\dagger = a\theta^{-1}, \qquad (a^* = a > 0), \quad (16)$$

$$\theta^{-1} = b\theta, \qquad (b, \text{ arbitraire}). \quad (17)$$

Cela fait, nous pouvons maintenant examiner la question de l'invariance sous les diverses opérations d'inversion.

1° Inversions unitaires. — Soit

$$a \equiv I, P, M, PM, CT, CPT, CMT, CPMT.$$

L'invariance de l'équation (1) sous l'inversion a s'exprime par (voir [1])

$$\Psi^a(x, m) = \Gamma_a \Psi(a(x, m)), \quad (18)$$

$$\Gamma_a\,\beta_\mu\,\Gamma_a^{-1} = \delta_a^{(\mu)}\,\beta_\mu, \quad (19)$$

où $\delta_a^{(\mu)} = +1$ ou -1 suivant a et μ, et l'opération $a(x, m)$ change (x, m) selon la définition de l'inversion a. De (19), on peut poser en général (Γ_a, matrices non singulières)

$$\Gamma_a^\dagger = f_a\,\Gamma_a^{-1}, \qquad (f_a^* = f_a > 0), \quad (20)$$

$$\Gamma_a^{-1} = c_a\,\Gamma_a, \qquad (c_a\,c_a^* = 1)\ (^1). \quad (21)$$

Puis, de (15) à (19), nous tirons

$$\Gamma_a\,\theta\,\Gamma_a^{-1} = \alpha_a\,\theta, \qquad (\alpha_a^2 = 1). \quad (22)$$

On peut démontrer que la valeur de α_a ne dépend que de l'opération a et du spin des particules considéré, mais non de la représentation des matrices β_μ. Prenons une autre représentation par β'_μ que nous supposons matrices hermitiennes aussi. On a évidemment

$$\beta'_\mu = u\,\beta_\mu\,u^{-1}, \qquad (u^\dagger = u^{-1}).$$

(1) Répétée une seconde fois, l'opération a sur (18) nous donne

$$\Psi^{aa}(x, m) = \Gamma^a\,\Psi^a(a(x, m)) = \Gamma_a^2\,\Psi(x, m),$$

d'où, en général, $\Gamma_a^2 = e^{i\varphi}$.

Dans cette nouvelle représentation, en général,

$$\theta' = \chi\, u\, \theta\, u^{-1}, \quad \Gamma_a' = \zeta_a\, u\, \Gamma_a\, u^{-1}, \quad (\chi,\ \zeta_a,\ \text{constantes}).$$

Alors

$$\Gamma_a'\, \theta'\, \Gamma_a'^{-1} = \alpha_a\, \theta',$$

c'est-à-dire que

$$\alpha_a' = \alpha_a. \tag{23}$$

La conclusion reste valable, même si les β_μ ou β_μ' ou toutes les β_μ et β_μ' ne sont pas hermitiennes.

Si nous nous référons par exemple à la théorie générale des particules à spin par méthode de fusion de L. de Broglie [9], la valeur de α_a est facile à déterminer pour chacune des a (2). Nous la donnerons pour chaque inversion a dans un tableau à la fin de ce paragraphe.

Finalement, selon (18), (17), (20) et (22), nous avons

$$\overline{\Psi}^a(x, m) = \overline{\Psi^a}(x, m) = \varkappa_a \overline{\Psi}\,(a(x, m))\, \Gamma_a^{-1}, \tag{24}$$

$$\varkappa_a = \alpha_a\, f_a. \tag{25}$$

2° Inversions antiunitaires. — Soit

$$b \equiv C,\ CP,\ CM,\ CPM,\ T,\ PT,\ MT,\ PMT.$$

L'invariance des équations (1) et (13) par rapport à l'inversion b s'exprime par (voir par exemple [1])

$$\Psi^b(x, m) = \Gamma_b \overline{\Psi}^T(b(x, m)), \tag{26}$$

$$\Gamma_b\, \beta_\mu^T\, \Gamma_b^{-1} = \delta_b^{(\mu)}\, \beta_\mu, \tag{27}$$

où également $\delta_b^{(\mu)} = +1$ ou -1 suivant b et μ, et l'opération $b(x, m)$ change les coordonnées (x, m) selon la définition de l'inversion b. D'après (27), on peut poser en général (Γ_b, matrices non singulières)

$$\Gamma_b^+ = f_b\, \Gamma_b^{-1}, \qquad (f_b^* = f_b > 0), \tag{28}$$

$$\Gamma_b^T = \varepsilon_b\, \Gamma_b, \qquad (\varepsilon_b^2 = 1). \tag{29}$$

D'autre part, de (15), (17) et (29), on tire facilement

$$\Gamma_b\, \theta^T\, \Gamma_b^{-1} = \alpha_b\, \theta, \qquad (\alpha_b^2 = 1). \tag{30}$$

(2) Dans la théorie de L. de Broglie, un champ à $2s$ indices spinoriels, $\Psi_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_{2s}}$, est en général une certaine superposition des spins s, $s - 1$, ..., 1/2 (ou 0). Le champ adjoint est défini avec

$$\theta = \gamma_4^{(1)}\, \gamma_4^{(2)} \ldots \gamma_4^{(2s)},$$

et la conjugaison de charge C, par exemple, définie par

$$C = C^{(1)}\, C^{(2)} \ldots C^{(2s)},$$

$$C^{(k)}\, \gamma_\mu^{(k)T}\, C^{(k)-1} = -\gamma_\mu^{(k)}, \qquad (k = 1, 2, \ldots, 2s).$$

Ici $\gamma_\mu^{(k)}$ sont les matrices de Dirac agissant sur l'indice spinoriel α_k, et $C^{(k)}$ est la matrice représentative correspondante de la conjugaison de charge. Dans ce cas, il est évident que, par exemple,

$$\alpha_C = \varepsilon_C = (-1)^{2s}.$$

Comme dans le cas des inversions unitaires, les valeurs de ε_b et α_b sont ici aussi indépendantes de la représentation des matrices β_μ. En effet, dans la nouvelle représentation avec les β_μ', on a

$$\theta' = \chi\, u\, \theta\, u^{-1}, \qquad \Gamma_b' = \zeta_b\, u\, \Gamma_b\, u^T, \qquad (\chi,\ \zeta_b,\ \text{constantes}).$$

Il est alors évident que

$$\alpha_b' = \alpha_b, \qquad \varepsilon_b' = \varepsilon_b. \tag{31}$$

Cette propriété intrinsèque de α_b et ε_b est d'ailleurs indépendante de l'hermiticité ou non-hermiticité des matrices β_μ ou β_μ'. Leurs valeurs ne dépendent que de l'inversion b et du spin des particules considéré. Si l'on se réfère par exemple à la théorie des particules par méthode de fusion [9], il est facile de déterminer ε_b et α_b pour chacune des inversions b(2). Nous en donnerons les valeurs dans un tableau plus loin.

Finalement, selon (26), (16), (17), (28) et (30), nous avons

$$\overline{\Psi}^b(x, m) \equiv \overline{\Psi^b}(x, m) = \varkappa_b\, \Psi^T(b(x, m))\, \Gamma_b^{-1}, \tag{32}$$

$$\varkappa_b = \alpha_b\, a f_b. \tag{33}$$

Puis (3)

$$\Psi(b(x, m)) = \varepsilon_b\, \varkappa_b^{-1}\, \Gamma_b\, \overline{\Psi^b}^T(x, m). \tag{34}$$

TABLEAU

Valeurs de α_a, α_b et ε_b suivant l'inversion et le spin s

Inversion	α_a	Inversion	α_b	ε_b
—	—	—	—	—
I	1	C	$(-1)^{2s}$	$(-1)^{2s}$
P	1	CP	$(-1)^{2s}$	1
M	$(-1)^{2s}$	CM	1	$(-1)^{2s}$
PM	$(-1)^{2s}$	CPM	1	$(-1)^{2s}$
CT	$(-1)^{2s}$	T	1	$(-1)^{2s}$
CPT	$(-1)^{2s}$	PT	1	$(-1)^{2s}$
CMT	1	MT	$(-1)^{2s}$	1
$CPMT$	1	PMT	$(-1)^{2s}$	$(-1)^{2s}$

(3) Répétée une seconde fois, l'opération b sur (26) nous donne

$$\Psi^{bb}(x, m) = \Gamma_b \overline{\Psi^b}^T(b(x, m)) = \varkappa_b\, \varepsilon_b^{-1}\, \Psi(x, m),$$

d'où, en général, $|\varkappa_b\, \varepsilon_b^{-1}| = 1$, ou $|af_b| = 1$. Donc $a^2 f_b^2 = 1$, condition qui ne détermine pas les valeurs de a et de f_b. En général, on ne peut pas poser $\varkappa_b = \varepsilon_b$ de sorte que $\Psi^{bb} = \Psi$, même quand b est une opération indépendante de P et de T. En cas de C par exemple, $\varkappa_C = \varepsilon_C$ nous conduit à poser $af_C = 1$, condition bien réalisable. Mais en cas de CM, on aurait $af_{CM} = (-1)^{2s}$, ce qui est irréalisable pour spins demi-entiers-impairs.

La relation inverse de (34) s'écrit

$$\Psi^b(x, m) = (\varepsilon_b\, \varkappa_b^{-1})\, (\varkappa_b\, \varepsilon_b^{-1})^*\, \Gamma_b \overline{\Psi}^T(b(x, m)),$$

relation qui est compatible à (26), car ε_b, α_b, a, f_b sont toutes des constantes réelles.

3. Invariance des règles de quantifiquation par rapport aux inversions. — Pour les règles de quantification des champs, nous pouvons les écrire d'une façon générale suivante :

$$\Psi_\alpha(x, m)\,\overline{\Psi}_\beta(x', m) - \omega\overline{\Psi}_\beta(x', m)\,\Psi_\alpha(x, m) = i\Lambda_{\alpha\beta}(\partial, m)\,\Delta(x - x'), \quad (35)$$

$$\Psi_\alpha(x, m)\,\Psi_\beta(x', m) - \omega'\,\Psi_\beta(x', m)\,\Psi_\alpha(x, m) = 0, \quad (36)$$

$$\overline{\Psi}_\alpha(x, m)\,\overline{\Psi}_\beta(x', m) - \omega'^{*-1}\overline{\Psi}_\beta(x', m)\,\overline{\Psi}_\alpha(x, m) = 0. \quad (37)$$

Dans ces relations, ω et ω' sont deux constantes non nulles dont les valeurs déterminent la statistique des particules. On peut démontrer que $\omega'^2 = 1$ (donc $\omega'^{*-1} = \omega'^* = \omega'$), et de la compatibilité des trois relations, on tire encore $\omega' = \omega$ [4]. D'autre part, par covariance relativiste et condition de causalité (voir § 1), Δ doit être bien une fonction de la distance $x - x'$, fonction delta covariante dont les propriétés sont bien connues. (Voir par exemple [5]). Nous rappelons pourtant ici ses quelques propriétés de symétrie dans l'espace-temps, qui nous seront utiles,

$$\left.\begin{array}{c}\Delta(-\boldsymbol{r}, t) = \Delta(\boldsymbol{r}, t), \quad \Delta(\boldsymbol{r}, -t) = -\Delta(\boldsymbol{r}, t)\\ \Delta(-x) = -\Delta(x)\end{array}\right\} \quad (38)$$

$\wedge(\partial, m)$ est un opérateur différentiel qui, de moindre ordre n possible en $\beta_\mu\,\partial_\mu$, doit vérifier la condition de compatibilité avec les équations des champs, à savoir

$$(\beta_\mu\,\partial_\mu + m)_{\alpha\gamma}\wedge_{\gamma\beta}(\partial, m) = \lambda_{\alpha\beta}(\partial, m)\,(\Box - m^2),$$

$\lambda(\partial, m)$ étant un autre opérateur différentiel qui ne comporte plus de facteur $\Box - m^2$. Ainsi par exemple, $\wedge(\partial, m) = -\beta_\mu\partial_\mu + m$ pour spin 1/2, et $= (\beta_\mu\partial_\mu)^2 - m\beta_\mu\partial_\mu$ pour spin 0 ou 1 ou pour une superposition des deux spins selon les règles (4). D'après les relations non commutatives (2)-(5) des matrices β_μ, on peut établir une règle générale sur l'ordre minimum n de l'opérateur $\wedge(\partial, m)$,

$$\left.\begin{array}{ll} n = \text{pair}, & \text{pour } s = \text{entier},\\ n = \text{impair}, & \text{pour } s = \text{demi-entier-impair}.\end{array}\right\} \quad (39)$$

[4] De (36) par exemple, nous tirons évidemment

$$\Psi_\beta(x', m)\,\Psi_\alpha(x, m) - \omega'^{-1}\,\Psi_\alpha(x, m)\,\Psi_\beta(x', m) = 0,$$

d'où $\omega'^{-1} = \omega'$ par compatibilité, puis $\omega'^* = \omega'$. D'autre part, mettons $\Psi' = \Psi(x', m)$ par exemple. Par des calculs simples, on montre alors que

$$\begin{aligned}(\Psi'_\alpha\Psi''_\beta - \omega'\,\Psi''_\beta\Psi'_\alpha)\,\overline{\Psi}_\gamma &= \Psi'_\alpha(\Psi''_\beta\,\overline{\Psi}_\gamma - \omega\overline{\Psi}_\gamma\Psi''_\beta)\\ &- \omega'\,\Psi''_\beta(\Psi'_\alpha\overline{\Psi}_\gamma - \omega\overline{\Psi}_\gamma\Psi'_\alpha) + \omega(\Psi'_\alpha\Psi_\gamma - \omega\,\overline{\Psi}_\gamma\Psi'_\alpha)\Psi''_\beta\\ &- \omega\omega'(\Psi''_\beta\overline{\Psi}_\gamma - \omega\overline{\Psi}_\gamma\Psi''_\beta)\Psi'_\alpha + \omega^2\overline{\Psi}_\gamma(\Psi'_\alpha\Psi''_\beta - \omega'\Psi''_\beta\Psi'_\alpha)\\ &= i(1 - \omega\omega')\wedge_{\beta\gamma}(\partial'', m)\,\Delta(x'' - x)\,\Psi'_\alpha\\ &+ i(\omega - \omega')\wedge_{\alpha\gamma}(\partial', m)\,\Delta\,(x' - x)\,\Psi''_\beta\\ &+ \omega^2\overline{\Psi}_\gamma(\Psi'_\alpha\Psi''_\beta - \omega'\,\Psi''_\beta\Psi'_\alpha).\end{aligned}$$

La compatibilité de (36) à (35) exige donc $\omega\omega' = 1$, $\omega' = \omega$, d'où $\omega^2 = \omega'^2 = 1$ aussi.

Après ces précisions sur les règles de quantification (35)-(36)-(37), nous pouvons maintenant examiner l'invariance de ces règles par rapport aux inversions. Pour ce faire, nous nous rappelons qu'au fond, en théorie quantique, on a affaire avec les éléments de matrice. Dans ce qui suit, quand nous considérons les règles de quantification, nous pensons donc aux éléments de matrice des opérateurs en question, bien qu'on omette toujours les signes < >.

Commençons d'abord par les inversions A, qui sont des opérations unitaires-unitaires. D'après (12), (18), (24) et (35), nous avons, pour les nouveaux opérateurs des champs Ψ^A et $\overline{\Psi}^A$, les règles de quantification suivantes :

$$\begin{aligned}\Psi^A_\alpha(x, m)\,\overline{\Psi}^A_\beta(x', m) - \omega\overline{\Psi}^A_\beta(x', m)\,\Psi^A_\alpha(x, m) &= \varkappa_A\,\Gamma_{A\alpha\gamma}\,\Gamma^{-1}_{A\delta\beta}\,[\Psi_\gamma(A(x, m))\,\overline{\Psi}_\delta(A(x', m))\\ &- \omega\overline{\Psi}_\delta(A(x', m))\,\Psi_\gamma(A(x, m))]\\ &= i\varkappa_A(\Gamma_A \wedge (A(\partial, m))\,\Gamma_A^{-1})_{\alpha\beta}\,\Delta\,(A(x - x'))\\ &= i\varkappa_A\,\eta_A \wedge_{\alpha\beta}(\partial, m)\,\Delta(x - x'), \quad (40)\end{aligned}$$

car, selon (19), (39) et (38), on démontre facilement que

$$\left.\begin{array}{c}\Gamma_A \wedge (A(\partial, m))\,\Gamma_A^{-1} = \eta_A \wedge (\partial, m),\\ \eta_A = \alpha_A = \left\{\begin{array}{ll}1 & \text{pour } I, P,\\ (-1)^{2s} & \text{pour } M, PM,\end{array}\right.\end{array}\right\} \quad (41)$$

$$\Delta(A(x - x')) = \Delta(x - x').$$

D'après (40), la seule condition de l'invariance des règles de quantification par les inversions A est

$$\varkappa_A\,\eta_A = 1,$$

d'où

$$f_A = 1. \quad (42)$$

Cela signifie l'unitarité des matrices Γ_A, condition nécessaire pour l'invariance des règles de quantification par rapport aux inversions A. Mais cette invariance A n'apporte aucune information sur la constante ω, qui reste indéterminée.

Considérons ensuite les inversions antiunitaires-unitaires B. Selon (12), (26), (32) et (35), les règles de quantification des nouveaux opérateurs des champs $\overline{\Psi}^B$ et Ψ^B, s'écrivent maintenant

$$\begin{aligned}\Psi^B_\alpha(x, m)\,\overline{\Psi}^B_\beta(x', m) - \omega\overline{\Psi}^B_\beta(x', m)\,\Psi^B_\alpha(x, m) &= -\,\omega\varkappa_B\Gamma_{B\alpha\gamma}\,\Gamma^{-1}_{B\delta\beta}\,[\Psi_\delta(B(x', m))\,\overline{\Psi}_\gamma(B(x, m))\\ &- \omega^{-1}\overline{\Psi}_\gamma(B(x, m))\,\Psi_\delta(B(x', m))]\\ &= -\,i\omega\varkappa_B(\Gamma_B \wedge^T(B(-\partial, m))\,\Gamma_B^{-1})_{\alpha\beta}\\ &\qquad \Delta(B(x' - x)), \qquad \text{si } \omega^{-1} = \omega,\\ &= i\omega\varkappa_B\,\eta_B \wedge_{\alpha\beta}(\partial, m)\,\Delta(x - x'), \quad (43)\end{aligned}$$

car il est facile de démontrer, avec (27), (39) et (38), que

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma_B \wedge^T(B(-\partial, m))\, \Gamma_B^{-1} = \eta_B \wedge (\partial, m), \\ &\eta_B = (-1)^{2s} \alpha_B = \begin{cases} 1 & \text{pour } C, CP, \\ (-1)^{2s}, & \text{pour } CM, CPM \end{cases} \\ &\Delta(B(x'-x)) = \Delta(x'-x) = -\Delta(x-x'). \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Ainsi, selon (43), de l'invariance des règles de quantification par rapport aux inversions B, on tire les conditions

$$\omega^{-1} = \omega, \qquad \omega\varkappa_B\, \eta_B = 1. \quad (45)$$

Mais $\omega^2 = \eta_B^2 = 1$, donc $\varkappa_B^2 = 1$ aussi. Comme a et f_B ne peuvent être négatifs, il faut évidemment que

$$af_B = 1. \quad (46)$$

Dans ce cas,

$$\omega = \varkappa_B\, \eta_B = \alpha_B\, \eta_B = (-1)^{2s}. \quad (47)$$

On établit ainsi le rapport entre spin et statistique des particules élémentaires en postulant l'invariance vis-à-vis de l'une quelconque des inversions B. L'invariance B est d'ailleurs surement réalisable, si les matrices θ et Γ_B sont toutes unitaires ($a = f_B = 1$).

Sous les inversions antiunitaires-antiunitaires Y, nous avons, selon (10), (26), (32) et (35), pour les nouveaux opérateurs des champs, Ψ^Y et $\overline{\Psi}^Y$, les règles de quantification suivantes :

$$\begin{aligned} &\Psi^Y_\alpha(x, m)\, \overline{\Psi}^Y_\beta(x', m) - \omega \overline{\Psi}^Y_\beta(x', m)\, \Psi^Y_\alpha(x, m) \\ &= \varkappa_Y\, \Gamma_{Y\alpha\gamma}\, \Gamma^{-1}_{Y\delta\beta}[\Psi_\delta(Y(x', m))\, \overline{\Psi}_\gamma(Y(x, m)) \\ &\quad - \omega \overline{\Psi}_\gamma(Y(x, m))\, \Psi_\delta(Y(x', m))] \\ &= i\varkappa_Y(\Gamma_Y \wedge^T(Y(-\partial, m))\, \Gamma_Y^{-1})_{\alpha\beta}\, \Delta(Y(x'-x)) \\ &= i\varkappa_Y\, \eta_Y \wedge_{\alpha\beta}(\partial, m)\, \Delta(x-x'), \end{aligned} \quad (48)$$

car, avec (27), (39) et (38), on démontre que

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma_Y \wedge^T(Y(-\partial, m))\, \Gamma_Y^{-1} = \eta_Y \wedge (\partial, m), \\ &\eta_Y = \alpha_Y = \begin{cases} 1 & \text{pour } T, PT, \\ (-1)^{2s} & \text{pour } MT, PMT, \end{cases} \\ &\Delta(Y(x'-x)) = -\Delta(x'-x) = \Delta(x-x'). \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Selon (48), l'invariance des règles de quantification par les inversions Y est bien établie, si seulement

$$\varkappa_Y\, \eta_Y = 1.$$

Ainsi

$$af_Y = 1, \quad (50)$$

condition qui est réalisable, si les matrices θ et Γ_Y sont unitaires ($a = f_Y = 1$).

L'invariance Y ne nous procure aucune information sur la valeur de la constante ω. Elle ne peut donc pas déterminer la statistique des particules.

Étudions enfin l'invariance des règles de quantification par rapport aux inversions unitaires-antiunitaires Z. D'après (10), (18), (24) et (35), les règles de quantification des nouveaux opérateurs des champs, Ψ^Z et $\overline{\Psi}^Z$, s'écrivent évidemment

$$\begin{aligned} &\Psi^Z_\alpha(x, m)\, \overline{\Psi}^Z_\beta(x', m) - \omega \overline{\Psi}^Z_\beta(x', m)\, \Psi^Z_\alpha(x, m) \\ &= -\omega\varkappa_Z\, \Gamma_{Z\alpha\gamma}\, \Gamma^{-1}_{Z\delta\beta}[\Psi_\gamma(Z(x, m))\, \overline{\Psi}_\delta(Z(x', m)) \\ &\quad - \omega^{-1} \overline{\Psi}_\delta(Z(x', m))\, \Psi_\gamma(Z(x, m))] \\ &= -i\omega\varkappa_Z(\Gamma_Z \wedge (Z(\partial, m))\, \Gamma_Z^{-1})_{\alpha\beta}\, \Delta(Z(x-x')), \\ &\hfill \text{si } \omega^{-1} = \omega, \\ &= i\omega\varkappa_Z\, \eta_Z \wedge_{\alpha\beta}(\partial, m)\, \Delta(x-x'), \end{aligned} \quad (51)$$

car, avec (19), (39) et (38), il est facile de démontrer que

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma_Z \wedge (Z(\partial, m))\, \Gamma_Z^{-1} = \eta_Z \wedge (\partial, m), \\ &\eta_Z = (-1)^{2s} \alpha_Z = \begin{cases} 1 & \text{pour } CT, CPT, \\ (-1)^{2s} & \text{pour } CMT, CPMT, \end{cases} \\ &\Delta(Z(x-x')) = -\Delta(x-x'). \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Selon (51), l'invariance des règles de quantification par rapport aux inversions Z n'est réalisable que si

$$\omega^{-1} = \omega, \qquad \omega\varkappa_Z\, \eta_Z = 1, \quad (53)$$

d'où $\varkappa_Z^2 = 1$, et puis

$$af_Z = 1. \quad (54)$$

Alors finalement

$$\omega = \varkappa_Z\, \eta_Z = \alpha_Z\, \eta_Z = (-1)^{2s}. \quad (55)$$

L'invariance Z détermine donc la statistique des particules élémentaires.

On note d'autre part que les règles (36) et (37) sont automatiquement invariantes par rapport à toutes les inversions A, B, Y et Z, car $\omega'^2 = 1$. Par condition de compatibilité, nous devons pourtant toujours avoir $\omega' = \omega$, (voir ([4])), ce qui complète la détermination de la statistique des particules suivant leur spin par l'invariance B ou Z.

Dans ce que nous avons conclu plus haut, nous remarquons en particulier le fait que l'invariance M est complètement incapable pour la détermination de la statistique des particules. Il en est de même de l'invariance T, comme l'a déjà remarqué Watanabe [6], et aussi de l'invariance PT étudiée par Pauli [10]. Mais la conjugaison de charge C peut bien déterminer le rapport entre spin et statistique, comme l'ont conclu dans une étude Pauli et Belinfante [5]. Enfin, il est intéressant de remarquer que l'invariance CPT ou même l'invariance $CPMT$ est une condition suffisante dans la détermination de la statistique des particules élémentaires suivant leur spin. Cela montre en même temps que CPT et $CPMT$ ne sont pas des invariances automatiques en théorie des champs quan-

tifiés. Les invariances CPT et $CPMT$ n'y sont assurées que dans le cas où les particules de spin entier obéissent à la statistique de Bose et les particules de spin demi-entier-impair à la statistique de Fermi, et où les matrices θ, Γ_{CPT} et Γ_{CMPT} sont des matrices unitaires. (A propos de l'invariance CPT en rapport avec les statistiques, voir aussi Pauli [10]).

4. **Conclusion.** — Dans le cadre général des théories des particules ayant pour équations de champs celles du type (1)-(5), nous avons d'abord précisé des propriétés de symétrie intrinsèques de certains opérateurs matriciels en rapport avec chacune des inversions. Ainsi, la matrice θ définissant les champs adjoints possède, vis-à-vis de chacune des inversions unitaires, une certaine symétrie qui ne dépend que de l'opération d'inversion et du spin considérés, mais non de la représentation des matrices β_μ. Il en est de même, quand il s'agit des inversions antiunitaires, de θ et encore des matrices représentatives de ces opérations d'inversion aussi.

A l'aide des propriétés de symétrie intrinsèques de ces opérateurs matriciels, nous avons étudié la possibilité de l'invariance des règles de quantification des champs par rapport à chacune des seize opérations du groupe d'inversion. Il a été montré que l'invariance par les inversions unitaires-unitaires (I, P, M, PM) ou par celles antiunitaires-antiunitaires (T, PT, MT, PMT) n'apporte aucune information sur la statistique des particules élémentaires, mais elle impose cependant l'unitarité à la matrice représentative de chacune de ces opérations. Au contraire, l'invariance par rapport aux inversions antiunitaires-unitaires (C, CP, CM, CPM) ou à celles unitaires-antiunitaires (CT, CPT, CMT, $CPMT$) introduit non seulement la condition de l'unitarité aux matrices représentatives de ces inversions et aussi à la matrice θ, mais elle détermine encore d'une façon décisive la statistique à laquelle doivent obéir les particules élémentaires suivant leur spin. Cette invariance ne permet que deux statistiques, celles bien connues de Bose et de Fermi. On établit ainsi le rapport spin-statistique en postulant simplement l'invariance par rapport à l'une quelconque des inversions antiunitaires-unitaires ou unitaires-antiunitaires. Au point de vue mathématique, c'est donc l'antiunitarité de ces inversions qui joue le rôle décisif dans la détermination de la statistique des particules. Mais les inversions deux fois antiunitaires en deviennent incapables encore. Au fond du problème, c'est l'invariance C qui est effectif et décisif dans la détermination des statistiques des particules.

Par la présente étude, nous croyons avoir, d'une façon exhaustive, résolu le problème de la détermination des statistiques des particules élémentaires par l'invariance des règles de quantification des champs vis-à-vis des inversions. Nous remarquons en particulier que, malgré le fait que $\Gamma_{CPMT} = 1$, l'opération $CPMT$, tout comme CPT, n'est pas une invariance automatique en théorie quantique des champs. Au contraire, l'invariance $CPMT$, comme l'invariance CPT, peut déterminer le rapport spin-statistique des particules. En d'autres termes, l'invariance $CPMT$, comme l'invariance CPT, n'est assurée en théorie quantique des champs que dans le cas où les particules de spin entier obéissent à la statistique de Bose et celles de spin demi-entier-impair à la statistique de Fermi.

Manuscrit reçu le 11 octobre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 597, 933, 1960, **21**, 537.
[2] Tzou (K. H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2137. *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 559, 1957, **18**, 619, 1958, **19**, 119.
[3] Schwinger (J.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 914.
[4] Pauli (W.), *Ann. Inst. Henri-Poincaré*, 1936, **6**, 137; *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 716 ; *Rev. Mod. Physics*, 1941, **13**, 203 ; *Progr. Theor. Physics*, 1950, **5**, 527.
[5] Pauli (W.) et Belinfante (F. J.), *Physica*, 1940, **7**, 177.
[6] Watanabe (S.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1008.
[7] Wigner (E. P.), *Göttinger Nachrichten*, 1932, **31**, 546.
[8] Racah (G.), *Nuovo Cimento*, 1937, **14**, 322. Pauli (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1941, **13**, 203.
[9] de Broglie (L.), « Théorie générale des particules à spin (Méthode de fusion) » (2e édit., Gauthier-Villars, Paris, 1954).
[10] Pauli (W.), dans « Niels Bohr and the Development of Physics », p. 30 (Pergamon Press, London, 1955).

ÉTUDE A HAUTE RÉSOLUTION D'UNE RAIE DE VIBRATION-ROTATION DANS L'HYDROGÈNE SOLIDE

Par H. P. GUSH (*),
Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue.

Résumé. — Les forces intermoléculaires donnent lieu à un spectre infrarouge d'absorption dans l'hydrogène solide. La raie de vibration-rotation $S_1(0)$ a été étudiée à haute résolution dans un cristal de parahydrogène pur et dans un cristal contenant des petites concentrations d'orthohydrogène. Un couplage quadripolaire entre une molécule para excitée et une voisine ortho est responsable d'un dédoublement de la raie.

Abstract. — Intermolecular forces give rise to an infrared absorption spectrum in solid hydrogen. The rotation-vibration line $S_1(0)$ has been studied at high resolution in crystals of pure parahydrogen and in crystals containing small impurities of orthohydrogen. Quadrupole coupling between the excited para molecule and a neighbouring ortho molecule is responsible for a splitting of the line.

Introduction. — L'étude du spectre de l'hydrogène solide dans l'infrarouge a apporté des conclusions intéressantes en ce qui concerne les intéractions moléculaires dans les cristaux. Les travaux expérimentaux de Gush, Hare, Allin et Welsh [1] et les travaux théoriques de Van Kranendonk [2] ont montré que le spectre de vibration-rotation se compose de deux parties. L'une a pour origine une transition dans une molécule simple appartenant au réseau. L'autre se produit lorsqu'une transition vibrationnelle dans une molécule est accompagnée soit par une transition rotationnelle dans une molécule voisine, soit par l'excitation d'une vibration du réseau ; ces transitions s'appellent des transitions doubles.

La présente étude porte uniquement sur la raie fine $S_1(0)$ qui résulte de la transition

$$v = 0 \rightarrow v = 1 \ ; \qquad J = 0 \rightarrow J = 2$$

dans une molécule simple de parahydrogène appartenant à un réseau de molécules para. On avait déjà montré [1] que cette raie, de nombre d'ondes 4 486 cm^{-1}, est très fine et qu'en outre elle est accompagnée de satellites faibles pour de petites concentrations d'orthohydrogène dans le cristal. On pouvait espérer éclaircir le problème de l'origine de ces satellites par des mesures plus précises de leur largeur et de leur fréquence.

Détails expérimentaux. — Les transitions simples dans un cristal d'hydrogène donnent lieu à des raies fines, contrairement aux transitions doubles. Leur étude doit donc se faire à une résolution élevée ; pour étudier la raie $S_1(0)$ dans le cas du parahydrogène pur il est nécessaire de travailler à une résolution de l'ordre de 100 000.

Pour atteindre cette résolution élevée on a employé un spectromètre Fabry-Perot intégral déjà décrit par Chabbal et Noorman [3] et légèrement modifié pour ce problème. Il comprend un prémonochromateur à réseau et un seul étalon de 70 mm de diamètre dont les lames sont revêtues de coatings diélectriques. Le détecteur est une cellule à sulfure de plomb Kodak refroidie, de dimensions 0,15 × 1,5 mm, employée avec un condenseur cône channel [4]. Le balayage se fait par variation de la pression d'air. La réalisation de mesures d'absorption avec un spectromètre Fabry-Perot pose des problèmes de filtrage sérieux ; en effet les ordres élevés du prémonochromateur peuvent tomber dans une région ou la finesse du Fabry-Perot est très réduite. On a supprimé la lumière parasite en plaçant un second réseau devant le prémonochromateur, en utilisant pour faire le modulateur (toujours employé dans les mesures infrarouge) du plexiglas, et en filtrant la lumière qui tombe sur la cellule à travers un filtre Jena BG 18.

Lorsque le balayage se fait par variation de pression, une variation de une atmosphère ne permet d'explorer qu'environ 1 cm^{-1} à une fréquence de 5 000 cm^{-1}. Le domaine spectral à étudier ayant une largeur de 5 cm^{-1} on a fait un balyage en dent de scie [5]. L'épaisseur de l'étalon étant connue, l'échelle de fréquences est calculée à partir de la pression dans l'étalon, cette pression étant contrôlée avec un manomètre de précision.

Les cristaux d'hydrogène solide sont préparés et étudiés dans un cryostat optique refroidi à l'hélium liquide (*fig.* 1). Le cristal est préparé de la façon suivante. On remplit à moitié le cryostat d'hélium liquide, la cellule d'absorption étant maintenue au-

(*) Boursier du National Research Council of Canada pour les années 1957-1959. Adresse actuelle : Department of Physics, University of Toronto, Toronto 5, Canada.

dessus du niveau du liquide ; ensuite on condense de l'hydrogène gazeux dans la cuve jusqu'à ce qu'elle soit pleine. Le solide est obtenu en abaissant la cellule vers la surface de l'hélium liquide ; finalement le cristal est mis en place devant les fenêtres du cryostat et la température de l'hélium est abaissée au-dessous du point λ pour éliminer les bulles d'hélium gazeux dans le chemin optique.

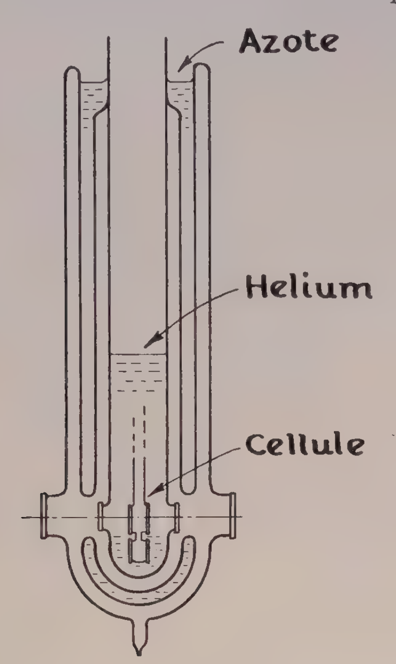


Fig. 1. — Cryostat d'optique.

La cellule est représentée sur la figure 2. Elle comprend deux cellules distinctes. La cellule supérieure A de 0,3 mm d'épaisseur est utilisée pour faire des cristaux de parahydrogène pur. La deuxième cellule est utilisée pour les mélanges de para-orthydrogène. Elle comprend elle-même deux parties B_2 et B_1 d'épaisseurs 0,3 mm et 10 mm. On mesure la raie $S_1(0)$ observée dans un cristal de parahydrogène pur dans la cellule A ; la raie $S_1(0)$ observée dans un cristal de para contenant une

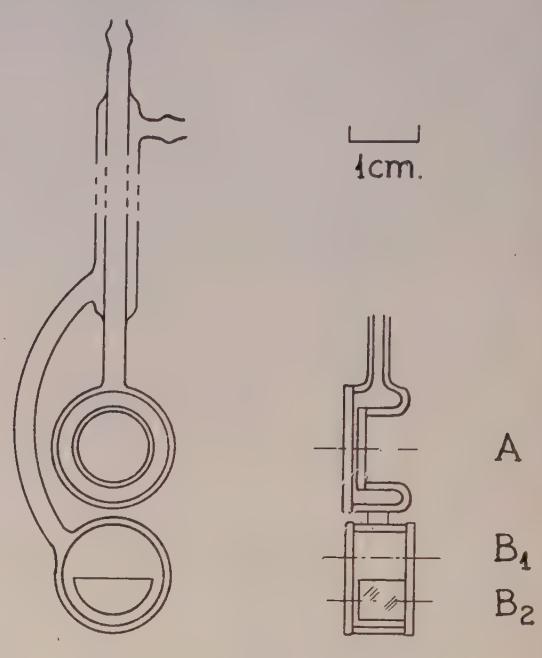


Fig. 2. — Cellules d'absorption.

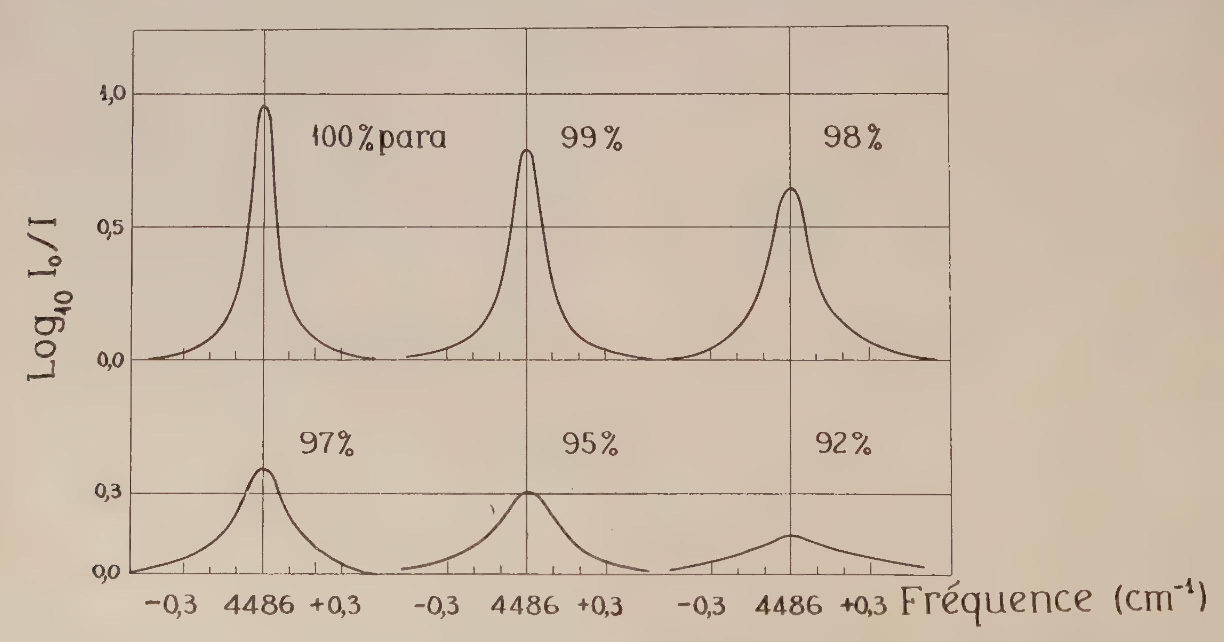


Fig. 3. — Raie $S_1(0)$ pour plusieurs concentrations d'ortho-hydrogène ; température : 2 °K ; épaisseur du cristal : 0,3 mm.

impureté d'ortho dans la cellule B_2 ; les satellites faibles observés dans un cristal épais, cellule B_1, ayant la même composition ortho-para. Cette méthode a permis une mesure précise de l'écart en fréquence des satellites de la raie centrale, sans avoir établie la fréquence absolue transmise par l'étalon. Une connaissance très précise de la fréquence de la raie $S_1(0)$ n'était pas nécessaire pour la présente étude, et on a adopté la valeur donnée par [1] de 4 486,0 cm^{-1}.

Résultats et discussion. — I. LA RAIE $S_1(0)$. — Le profil de la raie telle qu'elle est observée pour une épaisseur de 0,3 mm est indiqué dans la figure 3 pour plusieurs concentrations d'orthohydrogène. La raie est très fine dans le cas du parahydrogène pur et sa largeur à mi-hauteur ne vaut que 0,12 cm^{-1}. (La largeur de la fonction d'appareil est inférieure à 0,05 cm^{-1} et son effet sur le spectre peut être négligé). La largeur croît rapidement en fonction de la concentration d'ortho et déjà pour une concentration de 8 % elle est quatre fois plus élevée que pour le cas du para pur (*fig.* 4).

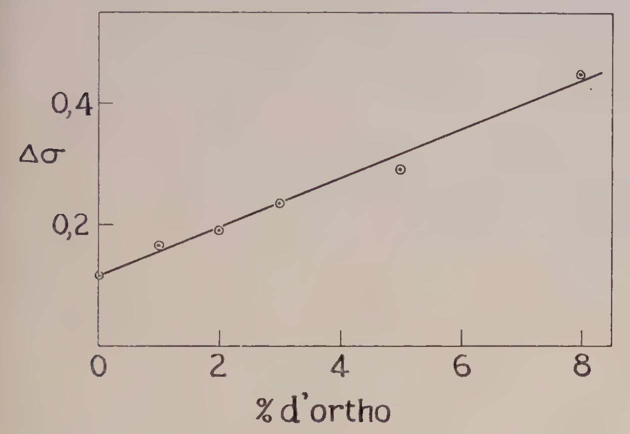


FIG. 4. — Largeur à mi-hauteur, Δσ, de la raie $S_1(0)$.

On a pu évaluer le coefficient d'absorption intégré défini par la somme :

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{Nl} \int \frac{1}{\nu} \log_e \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \, d\nu$$

ou on pose : N = nombre de molécules par centimètre cube ; l = l'épaisseur de l'échantillon ; ν = fréquence de la transition ; $I_0(\nu)$ = l'intensité de lumière incidente sur l'échantillon à la fréquence ν ; $I(\nu)$ = l'intensité de lumière transmise par l'échantillon. Il est évident que si la forme de $I(\nu)$ est changée par l'emploi d'un spectromètre à faible résolution cette somme ne garde pas sa propre valeur ; pour avoir la valeur exacte de $\tilde{\alpha}$ il faudrait corriger le spectre observé pour l'effet de la fonction d'appareil. Dans la présente étude la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil est inférieure à la moitié de la largeur de $S_1(0)$; les corrections sont par conséquent très petites et elles ont été négligées. La moyenne de trois déterminations donne $\tilde{\alpha} = 3{,}27 \times 10^{-15}$ cm^3 s^{-1} pour la raie $S_1(0)$ dans le parahydrogène pur à 2 °K. Ceci est à comparer avec la transition $Q_1(0) + S_0(0)$ pour laquelle $\tilde{\alpha}$ vaut : $\tilde{\alpha} = 4{,}30 \times 10^{-14}$ cm^3 s^{-1} (1). Le rapport est 1/13 ce qui est en accord raisonnable avec les calculs théoriques de Van Kranendonk qui a prévu un rapport 1/15 [2].

(1) Cette valeur était déterminée à l'Université de Toronto avec un spectromètre à réseau.

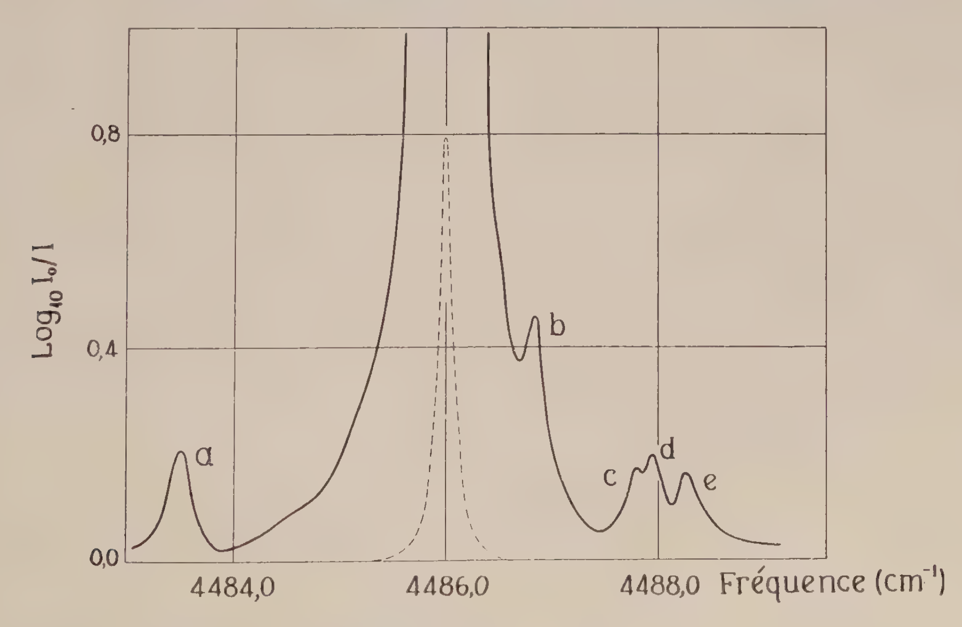


FIG. 5. — Raies satellites observées avec un cristal d'épaisseur 10 mm ; concentration d'ortho 1 %. En pointillé la raie $S_1(0)$ dans le para pur ; épaisseur 0,3 mm. Température : 2 °K.

II. Les raies satellites. — La figure 5 montre le spectre observé dans le mélange : 1 % ortho, 99 % para, l'épaisseur du cristal étant 10 mm. On a dessiné sur la même graphique la raie $S_1(0)$ comme elle est observée à travers une épaisseur de 0,3 mm de parahydrogène pur. Le spectre comprend une forte raie d'absorption centrale, $S_1(0)$, plus des raies satellites dont l'intensité croît en fonction de la concentration d'orthohydrogène ; elles ne sont pas présentes dans le parahydrogène pur. Les écarts de fréquence entre la raie centrale et les satellites sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

Écarts des Satellites de la raie $S_1(0)$

Satellite (*)	Écart
a	$-2{,}492 \pm 0{,}01$ cm^{-1}
b	$+0{,}868 \pm 0{,}01$ cm^{-1}
c	$+1{,}804 \pm 0{,}01$ cm^{-1}
d	$+1{,}945 \pm 0{,}01$ cm^{-1}
e	$+2{,}290 \pm 0{,}01$ cm^{-1}

(*) Suivant la figure 3.

Étant donné l'importance des transitions doubles dans le spectre de l'hydrogène solide, à première vue la présence des raies satellites dans les mélanges ortho-para s'explique par des transitions pour lesquelles la transition $S_1(0)$ dans une molécule de parahydrogène est accompagnée par un changement d'orientation d'une molécule voisine d'orthohydrogène. On a déjà fait appel à ce procédé pour expliquer la structure de la branche Q pour des faibles concentrations d'ortho [1]. Bien que ce point de vue soit partiellement valable dans le présent cas, il est certainement simplifié et il ne permet pas un calcul de la position exacte des satellites. Néanmoins ceux-ci sont une conséquence du fait que les molécules ortho et para excitées peuvent prendre plusieurs orientations dans le réseau.

L'état final d'une molécule de parahydrogène qui subit la transition $S_1(0)$ est $v = 1$, $J = 2$. Cet état possède cinq niveaux de dégénérescence provenant du fait que la composante du moment angulaire dans une direction fixe, m, peut prendre cinq valeurs. Dans un cristal de parahydrogène pur, les forces intermoléculaires anisotropiques sont responsables d'un dédoublement en trois niveaux selon le cas : $m = 0, \pm 1, \pm 2$. [2]. Seul le niveau $m = \pm 2$ est actif en absorption dans le parahydrogène pur, et la raie $S_1(0)$ est simple.

Lorsque des molécules d'orthohydrogène sont ajoutées au réseau il peut y avoir une perturbation supplémentaire du niveau $v = 1$; $J = 2$ qui provient de l'interaction entre les moments quadripolaires de la molécule para excitée et l'impureté d'ortho. Autrement dit, le système de deux molécules voisines para-ortho possède une dégénérescence de quinze pour la transition $S_1(0)$ parce que la composante du moment angulaire de la molécule ortho peut prendre elle même chacune de trois valeurs : $0, \pm 1$. Cette dégénérescence est soulevée par des forces intermoléculaires et une structure compliquée en résulte.

III. **Le spectre théorique.** — Le potentiel d'interaction entre deux molécules d'hydrogène peut être mis dans la forme d'une somme :

$$V_{l_1 l_2} = 4\pi\,\varepsilon(R) \sum_n a_n\, Y_{l_1}^n(\overrightarrow{\omega_1})\, Y_{l_2}^{n*}(\overrightarrow{\omega_2})$$

où R est la distance entre les deux molécules, et $\overrightarrow{\omega_1}$, $\overrightarrow{\omega_2}$ sont les orientations des molécules relatives à un axe intermoléculaire. Il est montré par Van Kranendonk [2] que les seuls termes anisotropiques qui sont effectifs dans un cristal d'hydrogène sont V_{22} et V_{04}. Le premier représente le couplage quadripolaire. Nous avons $\varepsilon(R) = \dfrac{Q^2}{5R^5}$ où Q est le moment quadripolaire et $a_{\pm 2} = 1$, $a_{\pm 1} = -4$, $a_0 = 6$. Le deuxième terme représente un champ effectif cristallin et il peut être mis sous la forme :

$$V_c = (7/6)\,(4\pi)^{1/2}\,\varepsilon_c\, Y_4^0(\overrightarrow{\omega_i})$$

ou ε_c est une constante pour le cristal, et $\overrightarrow{\omega_i}$ est l'orientation de la molécule relative à l'axe hexagonal.

On a calculé l'effet de ces deux potentiels perturbateurs sur le niveau $v = 1$; $J = 2$, $v = 0$; $J = 1$ d'un système de deux molécules voisines para-ortho dans le cristal. La position théorique des raies que l'on peut en déduire est indiquée dans la figure 6. Il y a un dédoublement en vingt huit niveaux distincts dont deux sont deux fois dégénérés. Il y a deux valeurs possibles de l'angle entre l'axe intermoléculaire para-ortho, et l'axe hexagonal du cristal ; l'énergie du système est différente dans chaque cas à cause du champ cristallin. C'est la raison qui fait que l'on trouve trente niveaux d'énergie au lieu de quinze comme on a prévu par un raisonnement simple. Les détails du calcul seront présentés dans une autre communication [6].

L'accord entre la fréquence calculée des raies et la fréquence observée est très satisfaisant et on peut en conclure que les satellites sont effectivement dus à la perturbation d'une molécule para par une molécule voisine d'ortho. Certaines raies prévues par la théorie ne sont pas observées ; une comparaison complète demanderait un calcul des intensités et ce calcul est actuellement entrepris.

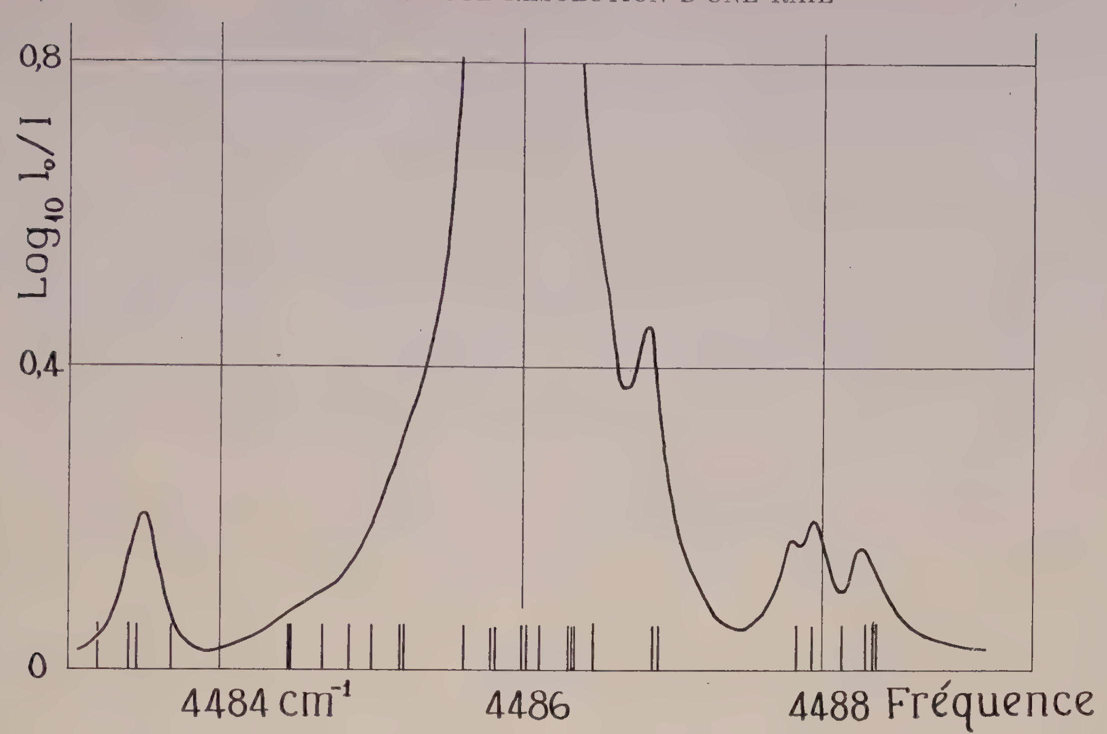


FIG. 6. — Comparaison entre le spectre observéet la position des raies calculées.

Les constantes $\varepsilon = Q^2/5R^5$ et ε_c sont des paramètres dans les équations pour l'énergie des niveaux et on peut faire varier ces paramètres pour avoir le meilleur accord avec les observations. Néanmoins les valeurs de ε et ε_c ne peuvent pas être choisies indépendamment. Une observation de l'effet Raman de l'hydrogène solide par Bhatnagar [7] a montré que la raie de rotation pure, $S_0(0)$, se compose de trois composantes. Selon les calculs de Van Kranendonk [2] l'écart en fréquence entre les composantes de ce triplet symétrique est donné par $\Delta = 5(0{,}903\ \varepsilon + 1/6\ \varepsilon_c)$. La valeur expérimentale de Δ est 2,00 cm^{-1}. ε et ε_c ont été choisis telle qu'elles satisfassent cette relation et on trouve $\varepsilon = 0{,}53\ cm^{-1}$, $\varepsilon_c = -0{,}45\ cm^{-1}$.

La valeur de ε qu'on trouve ici est en excellent agrément avec la valeur qu'on peut prévoir à partir du moment quadripolaire théorique et une connaissance de la distance intermoléculaire dans le cristal. La meilleure valeur du moment quadripolaire peut être évaluée à partir des calculs récents de Kolos et Roothan [8] : on trouve $Q = 0{,}49\ ea_0^2$. La distance intermoléculaire est connue à partir de la densité de l'hydrogène solide : $R = 7{,}09\ a_0$. On a donc $\varepsilon = 0{,}59\ cm^{-1}$.

Le spectre théorique comprend un groupe de raies centré sur la fréquence 4 486 cm^{-1} dans une bande d'environ 1 cm^{-1} de large (*fig.* 6). Il est vraisemblable que l'élargissement de $S_1(0)$ en fonction de la concentration d'orthohydrogène comme il est montré dans les figures 3 et 4, soit dû à ces raies.

Jusqu'ici il n'y a pas de théorie permettant de calculer la largeur de la raie $S_1(0)$ dans le parahydrogène pur. Il est remarquable que cette raie soit aussi fine. Un traitement théorique de ce problème serait très intéressant.

En terminant, je tiens à remercier M. P. Jacquinot, Directeur du Laboratoire Aimé-Cotton, qui a bien voulu m'y accueillir pour effectuer ce travail ainsi que d'autres recherches, M. R. Chabbal, qui a mis à ma disposition le spectromètre Fabry-Perot qu'il avait mis au point, ainsi que M. J. Van Kranendonk, avec qui j'ai eu des discussions sur les points théoriques.

Manuscrit reçu le 15 novembre 1960.

RÉFÉRENCES

[1] GUSH (H. P.), HARE (W. F. J.), ALLIN (E. J.) et WELSH (H. L.), *Canad. J. Phys.*, 1960, **38**, 176.
[2] VAN KRANENDONK (J.), *Canad. J. Phys.*, 1960, **38**, 240.
[3] CHABBAL (R.) et NOORMAN (P.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 187.
[4] WILLIAMSON (D. E.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 712.
[5] CHABBAL (R.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 62.
[6] VAN KRANENDONK (J.) et GUSH (H. P.), à paraître.
[7] BHATNAGAR (S. S.), *Thèse*, Université de Toronto, 1959.
[8] KOLOS (W.) et ROOTHAAN (C. C. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1960, **32**, 205.

CALCUL DE LA FORME DU PROFIL DE LA RAIE DE RÉSONANCE DU MERCURE ÉLARGIE PAR L'ARGON BASÉ SUR LA THÉORIE DE JABLONSKI

Par S. LEGOWSKI,
Laboratoire de Luminescence de l'Académie Polonaise des Sciences,
Institut de Physique de l'Université de Torun, Pologne.

Résumé. — Se basant sur la théorie de Jablonski, on a calculé la distribution des intensités de la raie de résonance du mercure élargie par la pression de l'argon, supposant que le potentiel d'interactions des atomes du mercure et de l'argon est du type Lennard-Jones [12-6]. Les paramètres du potentiel ont été calculés sur les données thermodynamiques et spectroscopiques trouvées dans la littérature. Le profil déterminé de la raie a été comparé avec les résultats expérimentaux obtenus par Michels et ses collaborateurs. On a constaté le bon accord des calculs théoriques avec l'expérience.

Abstract. — The shape of the mercury resonance line broadened by argon was calculated on the basis of the theory given by A. Jablonski. Assumption was made that the interaction potential is of the Lennard-Jones [12-6] type. Potential parameters were determined from thermodynamic and spectroscopic data given in the literature. The theoretical calculations were compared with Michel's experimental data. The shape determined is in close agreement with the observed one.

Introduction. — L'idée principale sur laquelle s'appuie la théorie de Jablonski [7], [12] de l'élargissement des raies spectrales par la pression, est la similitude du mécanisme pour la formation des spectres de bandes lors des passages électroniques dans les molécules et du mécanisme pour l'élargissement des raies spectrales. Ces deux phénomènes sont dûs aux mouvements des noyaux des atomes. Dans le domaine des spectres de bandes, tout au moins dans un des états électroniques entre lesquels il y a des passages, il s'agit d'un spectre « discret » des mouvements des noyaux (des états de vibration de la molécule). Tandis que pour le problème d'élargissement, les mouvements des noyaux dans les deux états électroniques, font partie du spectre continu. C'est là la seule différence de ces deux mécanismes. Leur analogie fait penser que les deux phénomènes devraient être traités suivant des méthodes théoriques les plus semblables possible. C'est d'ailleurs de cette façon qu'ils ont été traités par Lenz [18], [20] — aussi bien sa théorie d'élargissement des raies spectrales (qui est le développement de la théorie de Lorentz) que la théorie de formation du spectre de bandes, se basent sur l'analyse de Fourier des vibrations de l'électron perturbés par les mouvements des noyaux. La théorie classique de la formation des spectres de bandes a bientôt cédé à la théorie basée sur le principe de Franck-Condon.

En 1931, Jablonski proposa l'application du principe de Franck-Condon, dans sa forme primitive, et des courbes du potentiel pour expliquer le phénomène d'élargissement des raies spectrales par la pression. Il attira également l'attention sur le rôle des forces de Van der Waals dans ce phénomène (1).

Kuhn a calculé la distribution des intensités dans la raie élargie, se basant sur la dépendance du potentiel de Van der Waals de la distance donnée par London, et a mesuré la distribution des intensités de la raie Hg 2 537 Å en absorption, élargie par l'argon. Il a constaté le bon accord entre la distribution calculée et les observations, pour une certaine région de la raie élargie. Les expériences de Minkowski [29] sur les raies D du sodium ont donné des résultats concordant avec la distribution de Kuhn. Dans ses calculs, Kuhn a seulement pris en considération les collisions simples. Margenau [21], [24] a élargi cette théorie aux collisions multiples. Les théories ci-dessus statistiques ou potentielles, s'appuient sur la forme primitive du principe de Franck-Condon. Toutefois, on ne peut attendre des résultats satisfaisants de l'application de ce principe qu'en le considérant sous sa forme mécanique-quantique. Weisskopf [33] a été le premier à appliquer cette forme, dans le but de justifier les théories classiques des collisions (A. Jablonski considère que ses raisons ne sont pas convainquantes [12]). A. Jablonski [7], [12] a donné la théorie générale basée sur le principe de Franck-Condon. Le spectre continu de l'énergie du mouvement des noyaux se trouve changé en spectre « discret » par l'inclusion de l'atome absorbant (ou émetteur) dans une sphère, avec l'atome perturbateur (2). Ensuite, la méthode est la même que

(1) En plus des théories d'élargissement des raies spectrales par collisions, il existait alors des théories d'élargissement par les champs électriques des ions, des dipôles et des quadrupôles de Debye et Holtsmark. Voir les articles de Weisskopf, Margenau et Watson [24] et de Breene [1] et les références citées par eux.

(2) Il faudrait en principe traiter les atomes émetteurs et tous les perturbateurs comme une seule grande molécule. On obtient quand même une bonne approximation si l'on considère d'abord un couple d'atomes — un atome émetteur et un atome perturbateur — et si l'on calcule ensuite l'effet des atomes perturbateurs de certaine densité.

pour la théorie des spectres de bandes. La distribution des intensités dans le spectre discontinu obtenue de cette façon se trouve transformée en distribution d'intensités dans le spectre continu, en multipliant par la densité des niveaux dans l'état final. Différents moments cinétiques du couple en collision, doivent être pris en considération (avec leur poids statistique propre). L'expression générale pour la distribution des intensités dans la raie d'absorption, est :

$$\mathfrak{I}(\Delta E) = \frac{3\hbar^2 N}{4\pi R^2 (2ME_{v'})^{1/2} E_{v''}} \sum_i c_i \int_0^{l_{max}} (2l+1)\, A^2_{iv'v''l}\, dl, \quad (1)$$

où

$$A_{iv'v''l} = \int \Psi'_{v'l}(r)\, \Psi''_{v''l}(r)\, dr, \qquad \sum_i c_i = 1 \quad (2)$$

avec N, nombre des perturbateurs par 1 cm³ ; M, masse réduite de l'atome émetteur et d'un perturbateur ; R, rayon de la sphère ; $E_{v'}$ et $E_{v''}$, énergies du mouvement des noyaux des états électroniques supérieur et inférieur ; $\Psi_{v'l}$ et $\Psi_{v''l}$, fonctions propres correspondantes ; l, nombre quantique du moment cinétique. Dans cette expression, la somme par rapport à « l » a été remplacée par une intégrale.

L'application de la fonction W. K. B. et de certaines autres approximations dans les calculs, conduit à une distribution pratiquement identique à celle de Kuhn :

$$\mathfrak{I}(\omega) = \frac{4\pi K^{3/\eta}}{\eta(\Delta\omega)^{3/\eta+1}} \left(1 + \frac{2C''\,\Delta\omega}{3k\,KT}\right) \quad (3)$$

où les potentiels d'interactions dans l'état excité et dans l'état fondamental (branche d'attraction) sont :

$$V'(r) = -\frac{C'}{r^\eta} \quad \text{et} \quad V''(r) = -\frac{C''}{r^\eta}$$

$K = C' - C''$; k, constante de Boltzmann ; T, température absolue. Cette distribution n'est une approximation suffisante que pour une certaine région de la raie élargie. Elle est divergente au centre de la raie.

Afin d'obtenir une distribution des intensités, valable pratiquement pour toute la raie élargie, il faut appliquer d'autres fonctions propres au lieu de la fonction W. K. B. et tenir compte, dans les courbes potentielles, non seulement de la branche d'attraction, comme on l'a fait jusqu'à présent, mais aussi de la branche de répulsion. On aurait également dû considérer la distribution des vitesses. Mais, pour le moment, les calculs n'ont été effectués que pour une vitesse moyenne à une température donnée.

Le but de ce travail est le calcul, le plus précis possible, de la distribution des intensités de la raie Hg 2 537 Å, élargie par l'argon pour la région la plus large possible et la comparaison de la distribution obtenue avec l'expérience.

Potentiels d'interactions. — Si l'on désire déterminer la forme du profil de la raie spectrale en se basant sur la théorie de Jablonski, il faut avant tout définir les potentiels d'interactions de l'atome émetteur et de l'atome perturbateur.

L'atome émetteur se trouve dans le champ d'interactions des atomes (ou des molécules) environnants. L'énergie potentielle mutuelle des atomes du mercure et de l'argon est décrite avec la meilleur approximation par le potentiel de Lennard-Jones [12-6]

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (4)$$

avec $V(r)$, énergie potentielle de deux atomes dans la distance r ; ε, valeur minimum d'énergie potentielle ; σ, valeur de r pour laquelle $V = 0$. On peut définir les potentiels d'interactions entre les atomes du mercure et les atomes de l'argon pour l'état électronique fondamental et deux états excités, d'après les données expérimentales se trouvant dans la littérature [2], [6], [13], [26]-[28], [30], [31].

Le potentiel d'interactions entre des atomes différents (quand les atomes sont dans les états fondamentaux) peut être déterminé expérimentalement en tenant compte des propriétés du gaz telles que : la viscosité, le deuxième coefficient virial, etc... Mais, jusqu'à présent, il n'y a pas de données assez précises sur les mélanges de gaz ; la difficulté reposant en partie sur le fait que les propriétés des mélanges de gaz dépendent, non seulement des forces agissant entre les atomes de natures différentes, mais aussi des interactions entre les atomes de même nature. On peut toutefois déterminer les paramètres du potentiel d'interactions des atomes différents avec les interactions des atomes identiques. Les règles empiriques des combinaisons [5], [26] reliant les paramètres des potentiels d'interactions des atomes différents et les paramètres correspondants connus pour les atomes semblables, ont la forme :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \quad (5)$$

et

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_\alpha\, \varepsilon_\beta} \quad (6)$$

avec : $\sigma_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, constantes de force décrivant des interactions de natures différentes, tandis que σ_α, ε_α, σ_β, ε_β sont les constantes de force décrivant les interactions de même nature. Profitant des relations données ci-dessus et des données pour l'argon A_2 [6], [13], [28], [30], [31] et pour le mercure Hg_2 [2], on a déterminé les valeurs suivantes des paramètres pour l'état fondamental :

$$\varepsilon_{HgA}/k = 320{,}2\ °K \qquad \sigma_{HgA} = 3{,}16\ Å \qquad (r_{HgA})_m = 3{,}54\ Å. \quad (7)$$

L'atome du mercure dans l'état excité $6\,^3P_1$ et l'atome de l'argon dans l'état fondamental, forment, pendant leur collision, un couple d'atomes de deux nombres quantiques possibles : $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$. Il existe donc deux courbes de potentiel pour l'état excité, avec les poids statistiques, respectivement 2 et 1.

Jusqu'à présent, on n'a pas effectué de mesures thermodynamiques pour les atomes excités. C'est pourquoi il faut prendre en considération les données spectroscopiques pour déterminer les constantes de forces. On peut déterminer ces constantes d'après la distribution des intensités dans l'aile du côté des courtes longueurs d'ondes de la raie du mercure 2 537 Å élargie par l'argon, sur la base de la théorie statistique de Kuhn [15] et d'après la position des bandes des deux côtés de la raie atomique du mercure. Les constantes calculées pour les états excités $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$ sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \varepsilon^0_{\mathrm{HgA}}/k = 421{,}7\ {}^\circ\mathrm{K} & \varepsilon^1_{\mathrm{HgA}}/k = 272{,}7\ {}^\circ\mathrm{K} \\ \sigma^0_{\mathrm{HgA}} = 3{,}18\ \text{Å} & \sigma^1_{\mathrm{HgA}} = 3{,}25\ \text{Å} \\ (r^0_{\mathrm{HgA}})_m = 3{,}57\ \text{Å} & (r^1_{\mathrm{HgA}})_m = 3{,}64\ \text{Å}. \end{array} \tag{8}$$

Le bon choix des paramètres des potentiels d'interactions sera prouvé par la concordance entre le déplacement de la raie spectrale calculé et l'expérience. Ce déplacement a été calculé sur la base de la théorie statistique de Margenau [21] comme valeur moyenne statistique de l'énergie de la perturbation. Les calculs numériques du déplacement de la raie de résonance du mercure 2 537 Å perturbée par l'argon (52 °C — 81,2 amagat) donnent la valeur suivante : $D_c = 18{,}31\ \mathrm{cm}^{-1}$. Cette valeur s'accorde bien avec le résultat expérimental donné par Michels et ses collaborateurs [27] :

$$D_e = 18{,}68\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Calcul de la forme du profil de la raie. — Connaissant les potentiels d'interactions on peut calculer la forme du profil de la raie de résonance du mercure en trouvant la solution de l'équation de Schrödinger pour ces potentiels et en calculant les intégrales de recouvrement (de Condon) correspondantes (2). L'équation de Schrödinger pour les potentiels de Lennard-Jones est une équation différentielle qui possède une singularité essentielle pour $r = 0$ et ne possède donc pas des solutions analytiques. En appliquant la solution de Langer [17], [3] on obtient une distribution des intensités valable aussi au-delà des intervalles dans lesquelles l'approximation W. K. B. donne des résultats suffisants. La solution approximative de Langer peut s'inscrire, à l'aide de la fonction d'Airy, de la façon suivante :

$$\Psi(r) = \frac{a\sqrt[3]{2}}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\, Q^{-1/2}\, \mu^{1/6}$$

$$\left[U_1\left(\left(\frac{3}{2}\mu\right)^{2/3}\right) + \frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{3^{2/3}\Gamma\left(\frac{4}{5}\right)}\, U_2\left(\left(\frac{3}{2}\mu\right)^{2/3}\right)\right], \tag{9}$$

où

$$\mu = \int_{rt}^{r} Q\,dr \ \text{ pour } Q^2 = \frac{2M}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} > 0$$

et

$$\Psi(r) = \frac{a\sqrt[3]{2}}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\, |Q|^{-1/2}\, |\mu|^{1/6}$$

$$\left[U_1\left(-\left(\frac{3}{2}|\mu|\right)^{2/3}\right) + \frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{3^{2/3}\Gamma\left(\frac{4}{5}\right)}\, U_2\left(-\left(\frac{3}{2}|\mu|\right)^{2/3}\right)\right], \tag{10}$$

où

$$|\mu| = \int_{-|r|}^{r_t} |Q|\,dr \quad \text{pour} \quad Q^2 < 0.$$

Cette solution est une fonction régulière pour le point de retour classique r_t. Ayant les fonctions propres de l'équation de Schrödinger pour le problème étudié, on peut passer au calcul des intégrales de recouvrement correspondantes. Il est pratiquement impossible de calculer analytiquement ces intégrales pour la fonction de Langer, sans de grandes hypothèses simplificatrices. Il faut donc procéder à des calculs numériques, pour obtenir les meilleurs résultats possibles. Pour déterminer numériquement les valeurs des intégrales de recouvrement, il faut tout d'abord établir des tableaux adéquats des fonctions propres, calculer les produits correspondants de ces fonctions et ensuite, intégrer numériquement. On a calculé les valeurs des fonctions propres dans l'intervalle $r = 0$, $r = 11$ Å. Cet intervalle correspond pratiquement au rayon d'interactions interatomique du type de Van der Waals pour le mercure et pour l'argon. On a calculé environ 450 points pour chaque fonction propre. Les valeurs de l'argument μ de la fonction d'Airy :

$$\mu = \int_{r_t}^{r} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}}\, dr \tag{11}$$

ont été calculés numériquement à l'aide de la règle des trapèzes. Les fonctions propres tabularisées ont été normalisées. On a calculé les produits des fonctions propres et on a intégré numériquement. Dans quelques cas, on a vérifié également l'orthogonalité des fonctions. Les intégrales des carrés des fonctions et des produits de deux fonctions différentes ont été déterminées comme suit : dans l'intervalle où les fonctions de Langer sont définies, on a intégré numériquement, utilisant les formules de Weddle [25], tandis que dans l'intervalle $r = 11$ Å, $R = 10^4$ Å, on a appliqué la solution asymptotique de l'équation de Schrödinger :

$$\Psi_A = A\cos\left(\mu - \frac{\pi}{4}\right) \tag{12}$$

et les intégrales correspondantes ont été calculées analytiquement. La valeur du rayon de la sphère R a été choisie de façon à obtenir une densité suffisante de niveaux énergétiques. Pour le cas étudié, la densité des niveaux est

$$d\nu'/dE_{\nu'} = 0{,}6 . 10^{18} \text{ erg}^{-1}.$$

De cette façon, les fonctions propres déterminées donnent les valeurs des intégrales des produits des fonctions, lesquelles devraient être orthogonales, de l'ordre 10^{-6}. Ces valeurs sont 100 fois plus petites que les valeurs des intégrales de recouvrement.

Puisque la distribution des intensités calculée doit être comparée avec la forme du profil de la raie d'absorption, on a calculé les intégrales de recouvrement $A_{v'v''l}$ pour les passages du niveau de translation $E'' = 3/2\ kT$ de l'état électronique fondamental aux différents niveaux des états électroniques excités $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$.

On a calculé les valeurs $A_{v'v''l}$ pour quatre passages, comme fonction du nombre quantique l, définissant le moment cinétique des atomes en collision. Les valeurs suivantes des accroissements de fréquence correspondent à ces quatre passages : $\Delta\nu = -5{,}06$ cm^{-1} ; $-10{,}12$ cm^{-1} ; $-15{,}18$ cm^{-1} ; $10{,}12$ cm^{-1}. Conformément à la formule (1), pour une valeur ΔE donnée, il faut calculer la probabilité des changements de l'énergie du mouvement des noyaux qui accompagnent les passages électroniques à l'état excité $\Omega = 0$ et à l'état $\Omega = 1$. Cela veut dire que, pour un passage électronique donné, il faut calculer la probabilité des variations de l'énergie du mouvement des noyaux, aussi bien pour les valeurs positives que pour les valeurs négatives des ΔE. Mais, pratiquement, les passages électroniques à l'état excité $\Omega = 0$ sont accompagnés seulement de variations de l'énergie de translation $\Delta E > 0$, puisque la probabilité de la variation de l'énergie $\Delta E < 0$, se rapportant à ces passages, est tellement petite qu'elle se trouve dans les limites de l'erreur des calculs. Les passages électroniques à l'état $\Omega = 1$ sont accompagnés d'une façon analogue, uniquement des variations de l'énergie de translation $\Delta E < 0$.

Les valeurs obtenues des carrés des intégrales de recouvrement, en fonction du nombre quantique du mouvement des noyaux, sont représentées sur les figures 1, 2, 3 et 4.

Ayant les relations entre la probabilité des variations de l'énergie de translation et le nombre quantique l, on peut calculer, d'une façon numérique simple, les valeurs de l'expression (1) et, par là même, déterminer les valeurs relatives des intensités aux points étudiés de la raie de résonance du mercure élargie. Dans les intervalles de fréquence de -20 cm^{-1} à -200 cm^{-1} et de 8 cm^{-1} à 20 cm^{-1}, on a calculé la distribution des intensités en appliquant la formule approximative (3). La

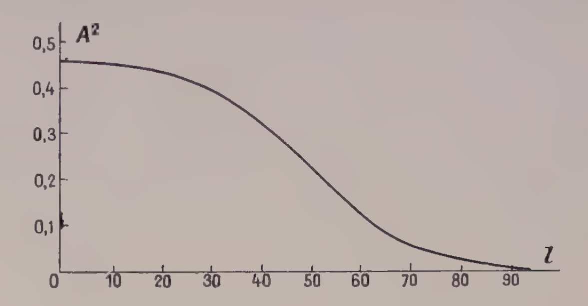


FIG. 1. — Carré de l'intégrale de recouvrement (de Condon) en fonction du nombre quantique l pour la raie du mercure 2 536,5 Å ; $\Delta\nu = -5{,}06$ cm^{-1}.

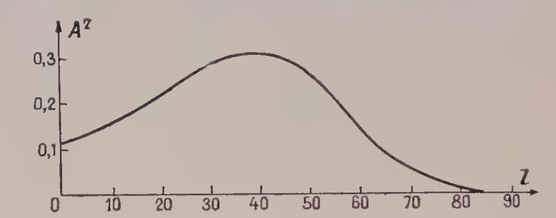


FIG. 2. — Même fonction que sur la figure 1, mais pour $\Delta\nu = -10{,}12$ cm^{-1}.

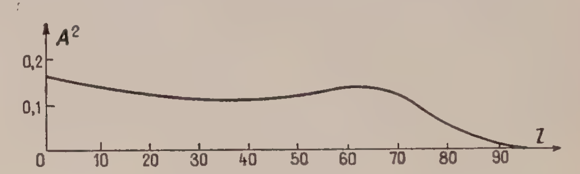


FIG. 3. — Même fonction que sur la figure 1, mais pour $\Delta\nu = -15{,}18$ cm^{-1}.

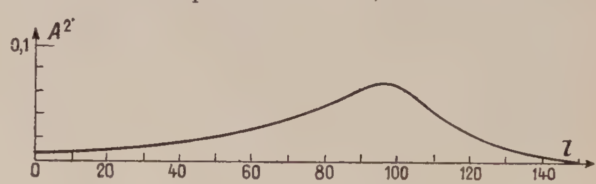


FIG. 4. — Même fonction sur la figure 1, mais pour $\Delta\nu = 10{,}12$ cm^{-1}.

distribution relative des intensités pour la raie de résonance du mercure 2 537 Å, perturbées par l'argon, a été déterminée de la manière décrite ci-dessus. On a calculé les intensités relatives par rapport au centre de la raie déplacée ne tenant compte que des collisions de l'atome émetteur avec un seul atome perturbateur (le déplacement de la raie a été déterminé sur la base de la théorie statistique). La distribution calculée est présentée sur la figure 5 et est comparée avec la distribution expérimentale donnée par Michels et ses collaborateurs [27]. On a également porté sur la figure 5, la courbe de la dispersion avec la même hauteur du maximum, le même déplacement et la même demi-largeur que pour la distribution expérimentale.

Sur la figure 5, on voit directement que les points calculés numériquement se superposent très bien

sur la courbe expérimentale. Par contre, la formule (2) donne la représentation correcte de la distribution des intensités uniquement dans les intervalles de fréquence de — 22 cm^{-1} à — 150 cm^{-1} et de 10 cm^{-1} à 20 cm^{-1} du centre de la raie. Les limites de ces intervalles se trouvant plus près du centre de la raie, sont définies par la limitation d'application de l'approximation W. K. B. Les limites extérieures des intervalles sont conditionnées par les hypothèses simplificatrices faites pour le calcul des intégrales de recouvrement.

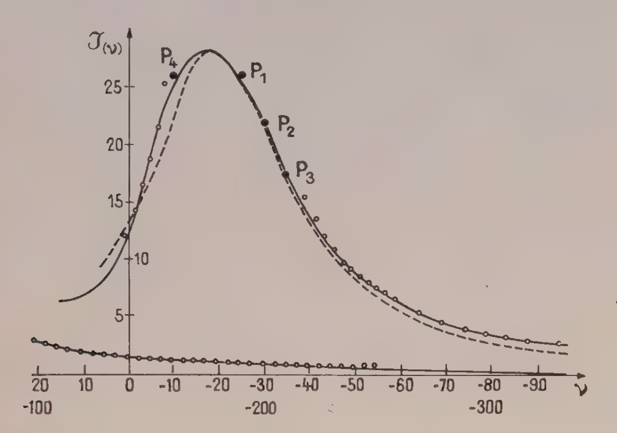


Fig. 5. — Raie du mercure élargie par l'argon
T = 325,16 °K ; Q = 81,2 Am.
——————— courbe expérimentale d'après Michels.
— — — — — — distribution de la dispersion.
○ points calculés par la méthode W. K. B.
● points calculés numériquement.

De l'estimation de l'influence de la largeur instrumentale, de l'élargissement de Doppler et des collisions multiples sur la forme de la raie observée, il résulte que, dans la première approximation, on peut négliger ces influences.

Conclusions. — La méthode de calcul présentée, basée sur l'application de la solution approximative de l'équation de Schrödinger, applicable pour tout l'intervalle de la variable indépendante, et sur les calculs numériques des intégrales de recouvrement, a permis de déterminer la distribution des intensités d'après la formule générale de la théorie de Jablonski, sans avoir fait de simplifications limitantes. On a exprimé l'opinion que [4] : " It is clear that in any line broadening theory, a treatment which considers only a single perturbing atom and then averges over all transitions of this system will always yield a line form which diverges at the center. " En effet, l'expression (3) donnant la distribution asymptotique des intensités dans l'approximation W. K. B. devient infinie pour le centre de la raie. Cela ne provient pas du fait que l'on a pris en considération des collisions simples, mais est relié aux approximations appliquées lors de l'établissement de cette formule. Par contre, l'application de la fonction de Langer et les calculs numériques précis des intégrales de recouvrement, conduisent à des valeurs finies, s'accordant avec l'expérience, aux fréquences pour lesquelles la formule (3) prend des valeurs très grandes tendant vers l'infini. Ces mêmes hypothèses simplificatrices font que la formule (2) ne donne des résultats corrects que pour un certain intervalle de la raie élargie. En appliquant la formule générale (1), on obtient l'accord avec l'expérience, au delà des limites de ces intervalles.

L'auteur tient à exprimer sa profonde gratitude au Pr A. Jablonski pour sa sollicitude, ses conseils éclairés et les nombreuses discussions qu'il a bien voulu lui accorder pendant ses recherches.

Manuscrit reçu le 27 octobre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Breene (R. G.), *Rev. Mod. Physics*, 1957, **29**, 94.
[2] Epstein (L. F.) et Powers (M. D.), *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 336.
[3] Fluge (S.) et Marschall (H.), Metody rach. teorii kwantow, Warszawa, 1958, P. W. N.
[4] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 615.
[5] Hirschfelder (O. J.), Curtiss (C. F.) et Bird (R. B.), Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954, J. Wiley.
[6] Holborn (L.) et Otto (J.), *Z. Physik*, 1925, **33**, 1.
[7] Jablonski (A.), *Z. Physik*, 1931, **70**, 723.
[8] Jablonski (A.), *Acta Phys. Polon.*, 1937, **6**, 371.
[9] Jablonski (A.), *Acta Phys. Polon.*, 1938, **7**, 196.
[10] Jablonski (A.), *Acta Phys. Polon.*, 1939, **8**, 71.
[11] Jablonski (A.), *Physica*, 1940, **8**, 541.
[12] Jablonski (A.), *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
[13] Johnston (H. L.) et Grilly (E. R.), *J. Phys. Chem.*, 1939, **46**, 938.
[14] Kuhn (H.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
[15] Kuhn (H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A **158**, 212.
[16] Kuhn (H.) et London (F.), *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 983.
[17] Langer (E.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 669.
[18] Lenz (W.), *Z. Physik*, 1924, **25**, 299.
[19] Lenz (W.), *Z. Physik*, 1933, **80**, 423.
[20] Lenz (W.), *Z. Physik*, 1933, **83**, 139.
[21] Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
[22] Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
[23] Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 156.
[24] Margenau (H.) et Watson (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 22.
[25] Margenau (H.) et Murphy (G. M.), Matematyka w fizyce i chemii, Warszawa, 1956, P. W. N.
[26] Mason (E. A.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 49.
[27] Michels (A.), de Klniver (H.) et Castle (B.), *Physica*, 1957, **23**, 1131.
[28] Michels (A.), Wijker (Hub.) et Wijker (Kk.), *Physica*, 1949, **15**, 627.
[29] Minkowski (R.), *Z. Physik*, 1935, **93**, 731.
[30] Frantz (M.) et Binkele (H. E.), *Ann. Physik*, 1930, **5**, 561.
[31] Frantz (M.), Melster (A,) et Zink (R.), *Ann. Physik*, 1930, **7**, 409.
[32] Weisskopf (V.), *Z. Physik*, 1932, **75**, 287.
[33] Weisskopf (V.), *Z. Physik*, 1932, **77**, 398.
[34] Weisskopf (V.), *Physik Z.*, 1933, **34**, 1.

APPLICATION DE LA TRANSFORMATION DE FOLDY-WOUTHUYSEN A QUELQUES CAS D'INTERACTIONS ENTRE ÉLECTRON ET CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Par M. BAKTAVATSALOU,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — En utilisant la même méthode que Foldy-Wouthuysen, nous établissons d'abord la formule générale de l'hamiltonien de Dirac débarrassé de ses matrices impaires à l'approximation $(1/m)^4$, puis nous l'appliquons aux trois cas d'interaction : *a*) champ magnétique statique ; *b*) champ électrique statique ; *c*) champ électromagnétique variable avec le temps et obéissant aux équations de Maxwell-Lorentz.

Nous cherchons enfin à interpréter physiquement les différents termes du résultat obtenu.

Abstract. — A general expression to the 4th approximation $(1/m)^4$ for the Dirac Hamiltonian without odd matrices is given, using the Foldy-Wouthuysen method.

The interaction is then discussed in the following three cases : *a*) Static magnetic field ; *b*) Static electric field ; *c*) Electromagnetic field varying with time and satisfying Maxwell-Lorentz equations.

The physical interpretation of the different terms obtained from the final result is also discussed.

1. **Introduction.** — Les particules de spin 1/2 (particules de Dirac avec $\hbar = c = 1$) sont décrites par des fonctions d'onde Ψ à 4 composantes. Pour des raisons notamment d'interprétation physique des opérateurs de Dirac, Foldy et Wouthuysen [1] ont élaboré une transformation permettant de décomposer la fonction d'onde de Dirac et l'équation correspondante à l'énergie positive et celles correspondant à l'énergie négative. Cette transformation est essentiellement basée sur la séparation des matrices en matrices « paires » et « impaires ». Dans le cas où les particules de Dirac sont libres (sans être soumises à l'action d'aucun champ extérieur) la transformation est simple et la méthode est élégante [1], [2].

Quand les particules de Dirac sont soumises à des champs extérieurs (exprimés classiquement par leurs intensités et leurs potentiels), il ne semble pas exister une transformation canonique simple et on a alors recours à des approximations successives. C'est ainsi que Foldy et Wouthuysen [1] ont étudié le problème de l'interaction de la particule de Dirac avec le champ électromagnétique statique à l'approximation $(1/m)^2$.

Utilisant la méthode de Foldy et Wouthuysen, nous étudions trois cas d'interaction (deux premiers cas simples et le troisième très général) à l'approximation $(1/m^4)$. Nous essayons ainsi, en poussant les calculs à des approximations supérieures, de trouver des caractéristiques et des propriétés magnétiques, électriques et électromagnétiques des particules de spin 1/2.

Rappelons dans cette introduction que le terme d'interaction obéit à certaines conditions. Ainsi : le terme d'interaction est linéaire par rapport aux potentiels (cas des champs faibles) ; le terme d'interaction ne disparaît pas en même temps que le moment **p** ; les distributions de charge et de courant sont suffisamment localisées pour que leurs interactions avec les termes du champ puissent être exprimées, par des séries, en fonction des potentiels du champ et des dérivées successives de ces potentiels par rapport à la position de la particule.

Ces conditions nous permettent en particulier de calculer les différents termes d'interaction de la série ; les coefficients de cette série caractérisent les propriétés magnétiques, électriques et électromagnétiques de la particule.

2. **Formule générale de l'Hamiltonien de Dirac débarrassé des matrices impaires à l'approximation de $(1/m)^4$.** — La fonction d'onde de la théorie de Dirac est une matrice colonne à 4 composantes

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{vmatrix} ;$$

elle satisfait à l'équation ($\hbar = c = 1$),

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi (\vec{x}, t) = H \psi (\vec{x}, t)$$

où l'opérateur hamiltonien H est une matrice hermitienne à 4 lignes et à 4 colonnes :

$$H = \beta m + \vec{\alpha} \vec{p} + \text{terme d'interaction.}$$

Nous prenons pour $\vec{\alpha}$ et β, la représentation de Dirac :

$$\alpha_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\alpha_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Un opérateur matrice est dit « pair » [3] s'il n'a pas d'éléments reliant les composantes ($\psi_1 \psi_2$) et ($\psi_3 \psi_4$) de la fonction ψ de Dirac tandis qu'un opérateur « impair » est celui qui a de tels éléments de matrice. β commutant avec la matrice paire et anticommutant avec la matrice impaire, tout opérateur A de Dirac s'écrit :

$$A = \frac{1}{2}\{ A + \beta A \beta \} + \frac{1}{2}\{ A - \beta A \beta \}$$

où les crochets du 2e membre représentent la partie paire et la partie impaire de l'opérateur A.

Soit alors S un opérateur hermitien dépendant explicitement du temps ; faisons subir à ψ la transformation canonique

$$\psi' = e^{iS}$$

la fonction ψ' satisfaisant à l'équation,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\vec{x}, t) = H'\psi'(\vec{x}, t)$$

où

$$H' = e^{iS} H e^{-iS} - i e^{iS} \frac{\partial}{\partial t} e^{-iS}. \qquad (2)$$

Sachant que :

$$e^{iS} H e^{-iS} = H + \frac{i}{1!}[SH] + \frac{i^2}{2!}[S, [SH]] + \dots$$

$$e^{iS}\frac{\partial}{\partial t}e^{-iS} = -\frac{i}{0!}\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{i^2}{1!}\left[S . \frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial t}\right] - \frac{i^3}{2!}\left[S, \left[S\frac{1}{3}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right] - \dots$$

(2) devient alors :

$$H' = H - \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{i}{1!}\left[S, H - \frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial t}\right] + \frac{i^2}{2!}\left[S, \left[S, H - \frac{1}{3}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right] + \frac{i^3}{3!}\left[S, \left[S, \left[S, H - \frac{1}{4}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right]\right] + \dots \qquad (3)$$

Quand la particule de Dirac est placée dans un champ extérieur, l'hamiltonien peut toujours se mettre sous la forme :

$$H = \beta m + \varepsilon + O \qquad (4)$$

où ε (even), O (odd) sont respectivement les opérateurs pairs et impairs pouvant dépendre explicitement du temps. Nous supposons en outre que ε et O ne peuvent être d'ordre inférieur à $(1/m)^0$. Considérons alors la transformation canonique engendrée par

$$S = -\frac{i}{2m}\beta O$$

cet opérateur S étant considéré comme petit, nous pouvons utiliser le développement en série (3). Nous calculons ainsi l'hamiltonien transformé H' de (3) dont nous retiendrons seulement les termes dans l'approximation $(1/m)^4$. Pour ceci nous calculons d'abord les différents commutateurs suivants :

$$[SH] = iO - \frac{i}{2m}\beta[O\varepsilon] - \frac{i}{m}\beta O^2 ;$$

$$\left[S\frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial t}\right] = \frac{1}{8m^2}\left[O, \frac{\partial O}{\partial t}\right] ;$$

$$[S, [SH]] = \frac{1}{m}\beta O^2 + \frac{1}{4m^2}[O, [O\varepsilon]] + \frac{1}{m^2}O^3 ;$$

$$\left[S, \left[S\frac{1}{3}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right] = -\frac{i}{24m^3}\beta\left[O, O\frac{\partial O}{\partial t}\right] ;$$

$$[S[S, [SH]]] = \frac{i}{m^2}O^3 - \frac{i}{8m^3}\beta[O[O[O\varepsilon]]] - \frac{i}{m^3}\beta O^4 ;$$

$$\left[S\left[S\left[S\frac{1}{4}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right]\right] \simeq \frac{1}{64m^4}\left[O\left[O\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right]\right] ;$$

$$[S[S[S[SH]]]] = \frac{1}{m^3}\beta O^4 + \frac{1}{16m^4}[O[O[O[O\varepsilon]]]] + \frac{1}{m^4}O^5 ;$$

$$\left[S\left[S\left[S\left[S\frac{1}{5}\frac{\partial S}{\partial t}\right]\right]\right]\right] \simeq O ;$$

$$[S[S[S[S[SH]]]]] \simeq \frac{i}{m^4}O^5.$$

La transformée de (3) s'écrira alors :

$$\begin{aligned} H' = \beta m + \varepsilon &+ \frac{1}{2m}\beta[O\varepsilon] + \frac{1}{2m}\beta O^2 + \frac{i}{2m}\beta\frac{\partial O}{\partial t} \\ &- \frac{i}{8m^2}\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right] - \frac{1}{8m^2}[O[O\varepsilon]] - \frac{1}{3m^2}O^3 \\ &- \frac{i}{48m^3}\beta\left[O\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right] - \frac{1}{48m^3}\beta[O[O[O\varepsilon]]] \\ &- \frac{1}{8m^3}\beta O^4 + \frac{i}{384m^4}\left[O\left[O\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right]\right] \\ &+ \frac{1}{384m^4}[O[O[O[O\varepsilon]]]] + \frac{1}{30m^4}O^5. \end{aligned} \qquad (5)$$

Cette expression peut aussi se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H' = \beta m + \varepsilon &+ \left\{\frac{1}{2m}\beta O^2 - \frac{1}{3m^2}O^3 - \frac{1}{8m^3}\beta O^4 + \frac{1}{30m^4}O^5 + \dots\right\} \\ &\left\{\frac{1}{(1!\,2^1)m}\beta[O\varepsilon] - \frac{1}{(2!\,2^2)m^2}[O[O\varepsilon]] \right. \\ &\left. - \frac{1}{(3!\,2^3)m^3}\beta[O[O[O\varepsilon]]] + \frac{1}{(4!\,2^4)m^4}[O[O[O[O\varepsilon]]]] + \dots\right\} \\ &+ i\left\{\frac{1}{(1!\,2^1)m}\beta\frac{\partial O}{\partial t} - \frac{1}{(2!\,2^2)m^2}\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right. \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{(3!\,2^3)m^3}\beta\left[O\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right]$$

$$+\frac{1}{(4!\,2^4)m^4}\left[O\left[O\left[O\frac{\partial O}{\partial t}\right]\right]\right]+\ldots\Big\}. \quad (6)$$

Cette méthode permet ainsi d'obtenir l'hamiltonien de Dirac débarrassé des matrices impaires à une approximation arbitraire de $1/m$. Il suffit pour cela qu'on fasse une série de transformations dont chacune soit engendrée par $S = -\frac{i}{2m}\beta\times$(terme impair de l'hamiltonien). Nous appliquons cette méthode à diverses types d'interactions.

3. Particule de Dirac placée dans un champ magnétique statique $\vec{\mathcal{H}}(\vec{x})$ dérivant d'un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{x})$

$$\vec{\mathcal{H}} = \text{rot}\,\vec{A}.$$

L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H = \beta m + \vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}).$$

Suivant la méthode indiquée plus haut, nous effectuons d'abord la transformation engendrée par,

$$S_1 = -\frac{i}{2m}\beta\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})$$

nous obtenons ainsi, (en remarquant que $\varepsilon = 0$, $O = \vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})$),

$$H'_1 = \beta m + \frac{1}{2m}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}$$

$$-\frac{1}{3m^2}\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})$$

$$-\frac{1}{8m^3}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}^2$$

$$+\frac{1}{30m^4}\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}^2\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}).$$

En continuant ainsi jusqu'à l'élimination complète des matrices impaires à l'approximation de $(1/m)^4$, nous obtenons finalement,

$$H'_M = \beta m + \frac{1}{2m}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}$$

$$-\frac{1}{8m^3}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}^2.$$

La série ainsi obtenue est convergente et il est facile de montrer que

$$H'_M = \beta\left\{m^2 + \left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}\right\}^{1/2}.$$

En prenant $\beta = 1$ correspondant aux énergies positives, l'hamiltonien de Dirac débarrassé des matrices impaires à tout ordre de $1/m$, est :

$$H'_M = \left\{m^2 + \left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}\right\}^{1/2}.$$

Ce résultat simple peut aussi être obtenu par une méthode élégante due à Case [4]. En effet cet auteur montre que si un opérateur O se met sous la forme :

$$O = \rho_1 O_1 + \rho_3 O_3$$

où les opérateurs O_1 et O_3 commutent entre eux et commutent avec les matrices ρ_1 et ρ_3 introduites par Dirac,

$$\vec{\alpha} = \vec{\sigma}\rho_1, \qquad \beta = \rho_3$$

la transformée de O aura la forme :

$$O' = \rho_3(O^2)^{1/2}.$$

L'application de cette méthode à notre premier cas d'interaction lui donne le même résultat que nous :

$$H'_M = \beta\left\{m^2 + \left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}\right\}^{1/2}. \quad (7)$$

Malgré l'élégance et la simplicité de la méthode de Case, il ne semble pas qu'elle soit susceptible de généralisation. Ainsi nous continuerons à appliquer la transformation de Foldy et Wouthuysen dans les deux cas d'interaction suivants.

4. Particule de Dirac placée dans un champ électrique statique $\vec{E}(\vec{x})$ dérivant d'un potentiel scalaire $\varphi(\vec{x})$.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi.$$

L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H = \beta m + \vec{\alpha}\,\vec{p} - e\varphi.$$

Avec,

$$S_1 = -\frac{i}{2m}\beta(\vec{\alpha}\,\vec{p})$$

nous obtenons $(\varepsilon = -e\varphi,\ 0 = \vec{\alpha}\,\vec{p})$.

$$H'_1 = \beta m - e\varphi - \frac{ie}{2m}\beta(\vec{\alpha}\,\vec{E}) + \frac{1}{2m}\beta\vec{p}^2$$

$$-\frac{1}{8m^2}\left\{-e\,\text{div}\,\vec{E} + e\vec{\sigma}(\vec{p}\wedge\vec{E} - \vec{E}\wedge\vec{p})\right\}$$

$$-\frac{1}{3m^2}\vec{p}^2(\vec{\alpha}\,\vec{p}) - \frac{1}{48m^3}\beta$$

$$\left\{ie\vec{\alpha}.\vec{\nabla}\,\text{div}\,E + 2ie\vec{\alpha}\left\{(\vec{p}\,\vec{E} + \vec{E}\,\vec{p})\vec{p} - 2\vec{p}^2\vec{E}\right\}\right\}$$

$$-\frac{1}{8m^3}\beta\vec{p}^4 + \frac{1}{384m^4}\left\{e\vec{\nabla}\,\vec{\nabla}\,\text{div}\,\vec{E}\right.$$

$$- e\vec{\sigma}\left\{\vec{p} \wedge (\vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{E}) - (\vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{E}) \wedge \vec{p}\right\}$$
$$+ 4e\vec{\nabla}(\vec{E}\,\vec{p})\vec{p} + 2ie\vec{\nabla}(\mathrm{div}\,\vec{E})\vec{p} + 4ie\vec{\nabla}(\vec{E}\,\vec{p})(\vec{p} \wedge \vec{\sigma})$$
$$+ 2e\vec{\nabla}(\mathrm{div}\,\vec{E})(\vec{p} \wedge \vec{\sigma})$$
$$- 4ie\vec{p}^{\,2}\left\{- i\,\mathrm{div}\,\vec{E} + i\vec{\sigma}(\vec{p} \wedge \vec{E} - \vec{E} \wedge \vec{p})\right\}\Big\}$$
$$+ \frac{1}{30m^4}\vec{p}^{\,4}(\vec{\alpha}\,\vec{p}),$$

Avec

$$S_2 = -\frac{i}{2m}\beta\left\{-\frac{ie}{2m}\beta(\vec{\alpha}\,\vec{E}) - \frac{1}{3m^2}\vec{p}^{\,2}(\vec{\alpha}\,\vec{p})\right\}$$

et ainsi de suite... nous continuons jusqu'à l'élimination complète des matrices impaires à l'approximation de $(1/m)^4$. Nous obtenons finalement,

$$H'_E = \beta m - e\varphi + \frac{1}{2m}\beta\vec{p}^{\,2}$$
$$+ \frac{e}{8m^2}\mathrm{div}\,\vec{E} - \frac{e}{8m^2}\vec{\sigma}(\vec{p} \wedge \vec{E} - \vec{E} \wedge \vec{p})$$
$$- \frac{1}{8m^3}\beta\vec{p}^{\,4} + \frac{e^2}{8m^3}\beta\vec{E}^{\,2} + \frac{e}{12m^4}$$
$$\left\{\vec{\nabla}(\vec{E}\,\vec{p})\vec{p} + \vec{p}\,\vec{\nabla}\,(\vec{E}\vec{p}) + i\vec{\nabla}\left\{\vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{p})\right\}\vec{p}\right.$$
$$\left.+ \vec{p}.\vec{\nabla}\left\{\vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{p})\right\}\right\} + \frac{1}{384m^4}\Big\{e\vec{\nabla}\,\vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{E}$$
$$- e\left\{\vec{\sigma}(\vec{p} \wedge \vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{E} - \vec{\nabla}\,\mathrm{div}\,\vec{E} \wedge \vec{p})\right\}$$
$$+ 4e\vec{\nabla}(\vec{E}\,\vec{p})\vec{p} + 2ie\vec{\nabla}(\mathrm{div}\,\vec{E})\vec{p} + 4ie\vec{\nabla}(\vec{E}\,\vec{p})(\vec{p} \wedge \vec{\sigma})$$
$$+ 2e\vec{\nabla}(\mathrm{div}\,\vec{E})(\vec{p} \wedge \vec{\sigma})$$
$$- 4e\vec{p}^{\,2}\left\{\mathrm{div}\,\vec{E} - \vec{\sigma}(\vec{p} \wedge \vec{E} - \vec{E} \wedge \vec{p})\right\}\Big).$$

5. Particule de Dirac placée dans un champ électromagnétique variable avec le temps et obéissant aux équations de Maxwell-Lorentz :

$$\left\{\begin{array}{ll}
\vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathrm{rot}}\,A, & \vec{\mathrm{rot}}\,\mathcal{H} = \dfrac{\partial\vec{E}}{\partial t} + 4\pi\vec{J}, \\
\multicolumn{2}{c}{\mathrm{div}\,\vec{\mathcal{H}} = 0,} \\
\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi - \dfrac{\partial\vec{A}}{\partial t}, & \vec{\mathrm{rot}}\,E = -\dfrac{\partial\vec{\mathcal{H}}}{\partial t}, \\
\multicolumn{2}{c}{\mathrm{div}\,\vec{E} = 4\pi\rho,} \\
\Box\varphi = \Delta\varphi - \dfrac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = -4\pi\rho, & \mathrm{div}\,A = -\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}, \\
\Box\vec{A} = \Delta\vec{A} - \dfrac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2} = -4\pi\vec{J}, & \dfrac{d\rho}{dt} + \mathrm{div}\,\vec{J} = 0
\end{array}\right.$$

(Équation de continuité).

Dans ce système d'unités nous avons posé $c = 1$, et les perméabilités magnétique et électrique sont $\mu = \varepsilon = 1$. ρ et $\vec{J}$ sont respectivement les densités de charge et de courant.

L'hamiltonien d'interaction est :

$$H = \beta m + \vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - e\varphi.$$

La première transformée de H s'obtient avec

$$S_1 = -\frac{i}{2m}\beta\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})$$

$$0 = \vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}), \qquad \varepsilon = -e\varphi.$$

Nous obtenons,

$$H'_1 = \beta m - e\varphi + \frac{ie}{2m}\beta(\vec{\alpha}.\vec{\nabla}\varphi)$$
$$+ \frac{1}{2m}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\} - \frac{ie}{2m}\beta\left(\vec{\alpha}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right)$$
$$- \frac{e}{8m^2}\left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + \vec{\sigma}\left(\vec{p} \wedge \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \wedge \vec{p}\right)\right\}$$
$$- \frac{1}{8m^2}\Big\{e\vec{\nabla}\,\vec{\nabla}\varphi - e\vec{\sigma}(\vec{p} \wedge \vec{\nabla}\varphi - \vec{\nabla}\varphi \wedge \vec{p})$$
$$+ 2e^2\vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{A})\Big\} - \frac{1}{3m^2}\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}$$
$$\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - \frac{i}{48m^3}\beta\left[0, \left[0\frac{\partial 0}{\partial t}\right]\right] - \frac{1}{48m^3}\beta\,[0[0[0\varepsilon]]]$$
$$- \frac{1}{8m^3}\beta\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}^2$$
$$+ \frac{i}{384m^4}\left[0\left[0\left[0\frac{\partial 0}{\partial t}\right]\right]\right] + \frac{1}{384m^4}[0[0[0[0\varepsilon]]]]$$
$$+ \frac{1}{30m^4}\left\{(\vec{p} - e\vec{A})^2 - e\vec{\sigma}\vec{\mathcal{H}}\right\}^2\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A});$$

où,

$$\left[0, \left[0\frac{\partial 0}{\partial t}\right]\right] = -e\vec{\alpha}\,.\vec{\nabla}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + 2e\rho_1\vec{p}\frac{\partial\vec{\mathcal{H}}}{\partial t}$$
$$- 2ie\vec{\alpha}\left(2\vec{p}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\vec{p}\right) - 4e^2\left(\vec{A}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right).(\vec{\alpha}\,\vec{p});$$

$$[0[0[0\varepsilon]]] = -ie\vec{\alpha}\,\vec{\nabla}\,\vec{\nabla}\,\vec{\nabla}\varphi - 2ie^2\rho_1\,\mathrm{div}(\vec{E} \wedge \vec{A})$$
$$+ 2ie^2\vec{\alpha}\Big\{(\vec{p}\,\vec{A} + \vec{A}\,\vec{p})\vec{E} - (\vec{p}\,\vec{E} + \vec{E}\,\vec{p})\vec{A}$$
$$- 2e\vec{A} \wedge (\vec{E} \wedge \vec{A})\Big\} - e\Big\{i\rho_1\,\mathrm{div}(\vec{\nabla}\varphi \wedge \vec{p} - \vec{p} \wedge \vec{\nabla}\varphi)$$
$$+ e\rho_1\Big\{\vec{A}(\vec{\nabla}\varphi \wedge \vec{p} - \vec{p} \wedge \vec{\nabla}\varphi)$$
$$- (\vec{\nabla}\varphi \wedge \vec{p} - \vec{p} \wedge \vec{\nabla}\varphi)\vec{A}\Big\} + 2i\vec{\alpha}\Big\{- 2p^2\vec{\nabla}\varphi.$$
$$- 2e(\vec{A}.\vec{\nabla}\varphi)\vec{p} + (\vec{p}.\vec{\nabla}\varphi + \vec{\nabla}\varphi.\vec{p})\vec{p} + e(\vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A})\vec{\nabla}\varphi\Big\}$$

$$\left[0\left[0\left[0\frac{\partial 0}{\partial t}\right]\right]\right] = ie\vec\nabla\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}$$

$$-ie\vec\sigma\left(\vec p\wedge\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}-\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\wedge\vec p\right)$$

$$+2ie^2\left(\vec\sigma\frac{\partial\vec{\mathcal H}}{\partial t}\right)\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}+6e^2\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}-4ie\vec\sigma\left(\vec p\wedge\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right)$$

$$-2ie\vec\sigma\left(\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\wedge\vec p\right)-4e\left(\vec p.\vec\nabla\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right)-2e\left(\vec\nabla.\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}.\vec p\right)$$

$$-4e^2\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A)\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}$$

$$-2e^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A)+2ie^2\vec\nabla\left(\vec A\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right).\vec p$$

$$-2e^2\vec\sigma\left(\vec\nabla\left(\vec A\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right)\wedge\vec p\right)-2ie^3\left(\vec A\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial t}$$

$$+2ie^3\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A). \qquad (9)$$

$[0[0[0[0\varepsilon]]]]$

$$= e\Big\{-e\vec\nabla\vec\nabla\vec\nabla\vec\nabla\varphi-2\vec\sigma\{\vec\nabla\vec\nabla\vec\nabla\varphi\wedge(\vec p-e\vec A)\}$$

$$+2\vec\sigma.\vec\nabla\,\mathrm{div}(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)+4p^2\{\vec\nabla\vec\nabla\varphi$$

$$+\vec\sigma(\vec\nabla\varphi\wedge(\vec p-e\vec A))\}+2i\vec\nabla\vec\nabla\varphi.\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A)\Big\}$$

$$+2e^2\{-\vec\sigma.\vec\nabla\,\mathrm{div}(\vec E\wedge\vec A)+(\vec A\vec p+\vec p\vec A)$$

$$\{\mathrm{div}E-\vec\nabla\vec\nabla\varphi-2\vec\sigma(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)-\vec\sigma(\vec p\wedge\vec E-\vec E\wedge\vec p)\}$$

$$+(\vec p\vec E)\,\mathrm{div}\vec A+\mathrm{div}\vec A(\vec p\vec E)+i\,\mathrm{div}A\,\vec\sigma(\vec p\wedge\vec E)$$

$$+i\vec\sigma(\vec p\wedge\vec E)\,\mathrm{div}\vec A-(\vec p\vec E+\vec E\vec p)\{\mathrm{div}\vec A-\vec\sigma(\vec p\wedge\vec A$$

$$-\vec A\wedge\vec p)\}-(\vec p\vec A)\,\mathrm{div}\vec E+\mathrm{div}\vec E(\vec p\vec A)+i\,\mathrm{div}\vec E\,\vec\sigma(\vec p\wedge\vec A)$$

$$-i\vec\sigma(\vec p\wedge\vec A)\,\mathrm{div}\vec E-i(\vec\sigma\vec A)\,\mathrm{div}(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)$$

$$+i\,\mathrm{div}(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)(\vec\sigma\vec A)+\mathrm{div}\vec A(\vec p\vec\nabla\varphi)+(\vec p\vec\nabla\varphi)\,\mathrm{div}\vec A$$

$$+2\vec\nabla(\vec A\vec\nabla\varphi)\vec p+2i\vec\sigma\{\vec\nabla(\vec A.\vec\nabla\varphi)\wedge\vec p)-2i\vec\nabla\varphi.\vec\nabla(\mathrm{div}\vec A)$$

$$+2\vec\nabla\varphi.\vec p\{\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A)\}$$

$$+2i\,\mathrm{div}\vec A\,\vec\sigma(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)-2i\vec\sigma(\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)\,\mathrm{div}A\}$$

$$+4e^3\{2\,\mathrm{div}A(AE)+\vec\sigma(\vec E\wedge\vec A)(Ap)-(Ap)\vec\sigma(\vec E\wedge\vec A)$$

$$-i\vec\sigma(\vec E\wedge\vec A)\,\mathrm{div}A+(A.\nabla\varphi)\vec\sigma(\vec A\wedge\vec p-\vec p\wedge\vec A)$$

$$-\mathrm{div}A\{2A\nabla\varphi+i\vec\sigma(\vec A\wedge\vec\nabla\varphi)\}\}$$

$$+8l^4A^2\vec\sigma(\vec E\wedge\vec A). \qquad (10)$$

En continuant notre calcul avec

$$S'_2=-\frac{i}{2m}\beta\left\{\frac{ie}{2m}\beta(\vec\alpha\vec\nabla\varphi)-\frac{ie}{2m}\beta\left(\vec\alpha\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{1}{3m^2}\{(\vec p-e\vec A)^2-e\vec\sigma\vec{\mathcal H}\}\vec\alpha(\vec p-e\vec A)\right.$$

et ainsi de suite jusqu'à l'élimination complète des matrices impaires à l'approximation de $(1/m)^4$ nous obtenons finalement :

$$H'_{Elm}=\beta m-e\varphi+\frac{1}{2m}\beta\{(\vec p-e\vec A)^2-e\vec\sigma\vec{\mathcal H}\}$$

$$+\frac{e}{8m^2}\mathrm{div}\vec E-\frac{e}{8m^2}\Big\{2\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}+2e\vec\sigma(\vec E\wedge\vec A)$$

$$-\vec\sigma\{(\vec p\wedge\vec E-\vec E\wedge\vec p)+2(\vec p\wedge\vec\nabla\varphi-\vec\nabla\varphi\wedge\vec p)\}\Big\}$$

$$+\frac{e^2}{8m^3}E^2-\frac{1}{8m^3}\beta\{(\vec p-e\vec A)^2-e\vec\sigma\vec{\mathcal H}\}^2$$

$$-\frac{ie}{12m^4}\beta\{(\vec p-e\vec A)^2-e\vec\sigma\vec{\mathcal H}\}\Big\{(\vec p-e\vec A)\left(\vec E+2\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right)$$

$$+i\vec\sigma(\vec p+e\vec A)\wedge\left(\vec E+2\frac{\partial\vec A}{\partial t}\right)\Big\}+\frac{e^2}{16m^4}$$

$$\left\{\vec\sigma\left(\frac{\partial^2\vec A}{\partial t^2}\wedge\vec\nabla\varphi\right)-\vec\sigma\left(\frac{\partial\vec A}{\partial t}\wedge\vec\nabla\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)\right\}$$

$$+\frac{i}{384m^4}\left[0\left[0\left[0\frac{\partial 0}{\partial t}\right]\right]\right]+\frac{1}{384m^4}[0[0[0[0\varepsilon]]]]. \qquad (11)$$

Les commutateurs figurant dans le second membre de H_{Elm} sont donnés par (9) et (10).

6. **Interprétation physique des différents termes du résultat.** — Notons d'abord que les expressions deviennent de plus en plus compliquées quand l'approximation augmente. Notons aussi que dans le troisième cas général nous retrouvons les termes des expressions de H'_E et H'_M. Nous avons donc à interpréter les différents termes de H'_{Elm}.

L'interprétation physique des termes de H'_{Elm} peut être obtenue en remarquant que la transformation de Foldy et Wouthuysen est une transformation non locale. On transforme, en effet, une fonction ψ en une fonction ψ' qui s'obtient en effectuant une moyenne sur la valeur de ψ dans un volume entourant $\vec x$ dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde de Compton : $1/m$. Ainsi donc dans la nouvelle représentation l'opérateur position n'est plus $\vec x$, mais un opérareur de « position moyenne » $\vec X$. Alors l'interaction d'une particule de Dirac et d'un champ extérieur va s'exprimer en fonction des grandeurs du champ à sa position moyenne. C'est ainsi que nous pouvons expliquer les termes de correction qui interviennent dans les expressions de H'_M, H'_E, H'_{Elm}, vu que la

particule occupe, non un point, mais une certaine région de l'espace : l'expression $\frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} - e\varphi$ est l'opérateur hamiltonien classique de l'équation de Schrödinger ; le terme div E est dû à la distribution de la charge dans la région occupée par l'électron ; le coefficient $e/8m^2$ est la correction bien connue de Darwin et qui est responsable du déplacement du niveau S dans l'atome d'hydrogène ; le terme $e/2m\,(\vec{\sigma}\,\vec{\mathcal{H}})$ représente l'énergie du couplage spin champ magnétique ; le terme $e/4m^2\,\vec{\sigma}\,(\vec{p} \wedge \vec{E} - \vec{E} \wedge \vec{p})$ peut être interprété comme le terme d'énergie provenant du moment électrique associé à l'opérateur $e/4m^2\,(\vec{\sigma} \wedge \vec{p})$; $p^4/8m^3$ est le terme généralement ajouté à l'équation de Schrödinger pour rendre compte de la variation de la masse avec la vitesse.

Nous pensons que des recherches ultérieures pourront préciser l'interprétation physique des termes

$$-\frac{e^2}{4m^2}\,\vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{A}), \qquad \frac{e^4}{48m^4}A^2\,\vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{A})$$

qui nous paraissent intéressants.

Manuscrit reçu le 23 septembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Foldy (L. L.) et Wouthuysen (S. A.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 29.
[2] Baktavatsalou (M.), Sur une généralisation de la transformation de F.-W. *Thèse* du 3e cycle, Paris, 1959.
[3] Schrödinger (E.), Annales de l'Institut Henri-Poincaré 1932.
[4] Case (K. M.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1323.
[5] Foldy (L. L.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 688.
[6] Barker (W. A.) and Chraplyvy (Z. V.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 446.

INTERACTIONS ENTRE GRAVITON ET ÉLECTRON EN THÉORIE FONCTIONNELLE

Par PHAM XUAN YEM,
Physique mathématique, Institut Henri-Poincaré, Paris.

Résumé. — Les interactions entre un électron et un graviton se manifestent par les termes de couplage qui figurent dans leurs équations. L'intervention de l'électron dans les équations de la gravitation est due à son tenseur d'impulsion-énergie. En revanche, les potentiels de gravitation associés au graviton agissent sur le mouvement de l'électron.

Abstract. — The interactions between an electron and a graviton are expressed by the coupling terms in the equations of those two types of particles. The action of the electron in the gravitational equations is represented in terms of its energy-momentum tensor. Conversely, the potentials of the gravitational field associated with the graviton will react upon the movement of the electron.

Dans un article paru récemment [1] nous avons proposé un modèle d'interaction entre le rayonnement et la matière. Nous nous proposons dans cette seconde partie d'étudier un autre modèle d'interaction : celui de l'électron et du graviton. Nous montrerons que leurs équations décrivent la loi de gravitation microscopique. En passant à la moyenne d'un grand nombre de gravitons, on trouve que l'équation de l'onde moyenne donne exactement la loi macroscopique de gravitation faible comme en relativité générale.

En électrodynamique quantique, on suppose qu'un électron est toujours entouré d'un nombre variable de photons qu'il émet et qu'il absorbe virtuellement. Il est donc légitime de supposer que l'électron, dont la masse a une origine non électromagnétique, est toujours entouré d'un nombre variable de gravitons qui sont responsables des phénomènes de gravitation microscopiques. Avant d'aborder le problème d'interaction entre l'électron et un grand nombre de gravitons, examinons tout d'abord comment se présente l'interaction entre un électron et un graviton en théorie fonctionnelle. Soit u_e l'onde physique représentant l'électron et u_g l'onde du graviton ; u_e et u_g obéissent respectivement aux équations :

$$\begin{cases} \mathfrak{L}_e\, u_e = Q_e \\ \mathfrak{L}_g\, u_g = Q_g. \end{cases} \qquad \text{(I)}$$

Nous écrivons : $$\begin{cases} \mathfrak{L}_{e0}\, u_e + r(u_g, u_e) = Q_{e0} \\ \mathfrak{L}_{g0}\, u_g + R(u_e, u_g) = Q_{g0} \end{cases} \qquad \text{(II)}$$

où $$\begin{cases} \mathfrak{L}_{e0}\, u_e = Q_{e0} \\ \mathfrak{L}_{g0}\, u_g = Q_{g0} \end{cases} \qquad \text{(III)}$$

désignent respectivement les équations de l'électron libre et du graviton libre.

Les interactions entre les deux corpuscules se manifestent par les termes analytiques $r(u_e, u_g)$ et $R(u_g, u_e)$ qui figurent dans les équations (II). On peut garder les parties linéaires en u_e ou en u_g des termes d'interaction aux premiers membres des équations (II) et on transporte ainsi les parties non linéaires aux seconds membres, ce qui revient à remplacer les termes non linéaires Q_0 par Q avec $Q_0 \neq Q$.

$\mathfrak{L}_{e0}\, \Psi_e = 0$ est l'équation de Dirac de l'électron libre :

$$\mathfrak{L}_e = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \alpha\, \nabla + im\,\alpha_4.$$

$\mathfrak{L}_{g0}\, \Psi_g = 0$ est l'équation du graviton libre, corpuscule de spin 2 obtenu par la fusion de quatre corpuscules de spin 1/2.

$\mathfrak{L}_{g0}\, \Psi_g = 0$ se divise en deux groupes d'équations : les équations d'évolution et les équations de condition.

$\mathfrak{L}_{g0}$ peut être mis sous la forme de l'opérateur de Dirac : (2)

$$\mathfrak{L}_{g0} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \vec{\mathfrak{A}}.\nabla + i\mu\vec{\mathfrak{A}}_4$$

m et μ sont des inverses de la longueur d'onde de Compton :

$$m = m_e\, c/\hbar, \qquad \mu = \mu_g\, c/\hbar.$$

Remarquons que les solutions des équations :

$$\begin{cases} \mathfrak{L}_{e0}\, \psi_e = 0 \\ \mathfrak{L}_{g0}\, \psi_g = 0 \end{cases}$$

doivent vérifier l'équation de Klein-Gordon (sans que la réciproque soit nécessairement vraie) (l'équation de Dirac se déduit de l'équation de Klein-Gordon par l'introduction des matrices α).

Nous avons :

$$\Box\, \Psi_e = m^2\, \Psi_e$$
$$\Box\, \Psi_g = \mu^2\, \Psi_g.$$

En théorie non linéaire, l'onde physique u obéit à une équation $\mathfrak{L}.u = Q$, la solution de cette équation ne vérifie plus l'équation de Klein-Gordon mais plutôt une sorte d'équation analogue à celle de Klein-Gordon et non linéaire. Nous devons nous attendre à une équation de la forme suivante :

$$\begin{cases} (1) \quad \Box\, u_e = m^2\, u_e + F_1(Q_e) - F_1(r) \\ (2) \quad \Box\, u_g = \mu^2\, u_g + F_2(Q_g) - F_2(R) \end{cases} \qquad \text{(IV)}$$

où F_1, F_2 sont des fonctions avec $F(0) = 0$. (Condition de raccordement avec l'équation de Klein-Gordon.)

Comme u_g vérifie l'équation (IV, 2), les coefficients du développement de u_g sur la base des seize matrices T_A obéissent aussi à des équations de même forme.

Les équations (IV, 2) peuvent être considérées comme équations de propagation de l'onde u_g (à cause du dalembertien $\square$). Notre raisonnement sera confirmé par les calculs. Surtout dans une théorie linéaire du graviton comme celle de Mme Tonnelat [9] il sera inutile d'effectuer les calculs pour aboutir à l'équation de propagation $\square\, u_g = \mu^2 u_g$. Mais dans une théorie non linéaire, la forme de $F(Q)$ n'est obtenue que par des calculs détaillés. En remplaçant les u_g, $R(u_e, u_g)$, $Q(u_e, u_g, \nabla)$ par leurs développements sur la base des matrices T_A citées plus haut, on constate que les coefficients de ce développement se répartissent en six groupes d'équations [2]. Seul le groupe S_2 retient notre attention car il nous conduit aux lois de gravitation microscopique.

Soit Φ_A, Q_A, R_A les coefficients du développement de u_g, Q_g, R_g sur la matrice de base T_A ; posons $\chi_A = \mu\Phi_A + Q_A - R_A$, le groupe S_2 s'explicite en [2] :

$$\begin{cases} \partial_\mu \Phi_{(\nu\rho)} - \partial_\nu \Phi_{(\mu\rho)} = -\chi_{[\mu\nu]\rho} \\ \partial^\rho \Phi_{[\rho\mu]\nu} = -\chi_{(\mu\nu)} \\ \partial_\mu \Phi_{[\rho\sigma]\nu} - \partial_\nu \Phi_{[\rho\sigma]\mu} = \chi_{([\mu\nu][\rho\sigma])}. \end{cases} \qquad \text{(V)}$$

Ce sont les équations du graviton et nous devons nous attendre à ce que ces équations donnent les lois de gravitation microphysique. Pour rattacher le corpuscule de spin 2 à la gravitation il nous faut définir un tenseur symétrique de rang 2 comme tenseur des potentiels de gravitation, qui lui-même représente la métrique de l'espace microphysique. (Comme en relativité générale, le tenseur des potentiels de gravitation n'est autre chose que la métrique de l'Univers.)

D'après les raisonnements de M. Destouches [2], nous posons :

$$g_{\mu\nu} = A(\mu\Phi_{([\mu\rho][\nu\rho])} + Q_{([\mu\rho][\nu\rho])} + Q_{(\mu\nu)}).$$

Nous avons d'une part le graviton qui se propage dans un univers pseudo-euclidien de Minkowski, d'autre part à son onde physique u_g se trouve associé un tenseur $g_{\mu\nu}$. Nous supposons que le champ créé par le graviton est un champ faible — ce qui est toujours acceptable au point de vue physique. — Le tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$ ne doit pas s'écarter trop de la métrique minkowskienne, elle est de la forme :

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}$$

avec $$\eta_{\mu\nu} = (-1, -1, -1, +1)$$

et $h_{\mu\nu}$ est petit.

Comme il est dit plus haut, tout champ associé à l'onde u_g vérifie une équation de propagation de la forme :

$$\square\, u_g = \mu^2 u_g + F_2(Q_g) - F_2(R)$$

le champ $g_{\mu\nu}$ obéit par conséquent à :

$$\square\, g_{\mu\nu} = \mu^2 g_{\mu\nu} + F_2(Q_g) - F_2(R) \qquad \text{(VI)}$$

avec :

$$F_2(Q_g) = -A\mu^2 Q_{(\mu\nu)} + A\mu(\partial_\rho Q_{[\rho\mu]\nu} + \partial_\mu Q_{[\nu\rho]\rho}) + A\partial_\mu(2\partial_\rho Q_{(\rho\nu)} - \partial_\nu Q_{(\rho\rho)}). \qquad \text{(VI')}$$

L'équation (VI) est une équation rigoureuse qui dérive du groupe (S_2). C'est une équation non linéaire en $g_{\mu\nu}$. Elle constitue la loi de gravitation fournie par la théorie non linéaire du graviton. Nous constatons que la façon la plus naturelle pour rattacher la loi de gravitation due au graviton à la relativité générale est de poser :

$$\begin{cases} 2\lambda = -\mu^2 \\ -\dfrac{16\pi k}{c^4} T_{\mu\nu} = F_2(R) \\ \dfrac{16\pi k}{c^4} \mathfrak{T}_{\mu\nu} = F_2(Q_g). \end{cases} \qquad \text{(VI'')}$$

L'équation (VI) du graviton devient :

$$\square\, g_{\mu\nu} = -2\lambda g_{\mu\nu} + \frac{16\pi k}{c^4} T_{\mu\nu} + \frac{16\pi k}{c^4} \mathfrak{T}_{\mu\nu}. \qquad \text{(VII)}$$

C'est la non linéarité de cette équation (à cause du terme $\mathfrak{T}_{\mu\nu}$) qui introduit des quantités ayant même forme qu'en relativité générale. Nous pouvons écrire la loi de gravitation sous la forme :

$$G_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} G = -\lambda g_{\mu\nu} + \frac{8\pi k}{c^4} T_{\mu\nu}. \qquad \text{(VIII)}$$

Les équations (VII) et (VIII) sont équivalentes.

Remarques. — 1) Au lieu du tenseur $g_{\mu\nu}$ on peut considérer le tenseur $\Psi_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} h$, et l'équation (VII) devient :

$$\square\, \Psi_{\mu\nu} = 2\lambda g_{\mu\nu} - \frac{16\pi k}{c^4} T_{\mu\nu} - \frac{16\pi k}{c^4} \mathfrak{T}_{\mu\nu}. \qquad \text{(IX)}$$

2) Nous avons posé plus haut (VI''), d'une façon arbitraire

$$F_2(Q_g) = \frac{16\,\pi k}{c^4} \mathfrak{T}_{\mu\nu} \quad \text{et} \quad F_2(R) = -\frac{16\,\pi k}{c^4} T_{\mu\nu}$$

pour la seule raison de rattachement de l'équation du graviton à la relativité générale. Mais au point de vue mathématique, il faut montrer que $F_2(Q_g)$ et $F_2(R)$ se comportent comme des tenseurs dans l'espace de Minkowski. Or ceci est vrai puisque $F_2(Q_g)$ et $F_2(R)$ se transforment exactement comme $Q_{(\mu\nu)}$, $\partial_\rho Q_{[\rho\mu]\nu}$ ... comme on le constate aisément dans la relation (VI').

Puisque $F_2(R)$ est un tenseur, nous le désignons

par le tenseur d'impulsion-énergie de l'électron afin de raccorder l'équation du graviton à la relativité générale.

De même pour $F_2(Q_g) = (16\,\pi k/c^4)\,\mathfrak{T}_{\mu\nu}$ nous pouvons attribuer à $\mathfrak{T}_{\mu\nu}$ la notion de tenseur d'impulsion-énergie propre du graviton. On y voit une analogie frappante entre le photon et le graviton : l'électron en mouvement crée un champ électromagnétique, les photons associés à ce champ réagissent sur le mouvement de l'électron, ce qui donne lieu à des forces « damping », des self-énergies ainsi que la polarisation du vide, etc... Les termes non linéaires en sont la cause. De même, un électron est entouré d'un grand nombre de gravitons, ces derniers créent un champ gravifique qui réagit sur le mouvement de l'électron et les termes non linéaires Q_g en sont responsables. C'est pour cela que nous considérons $F_2(Q_g)$ à une constante près comme le tenseur d'impulsion-énergie propre du graviton.

Revenons maintenant au tenseur d'impulsion-énergie $\theta_{\mu\nu}$ de l'électron [3]. On connaît bien son expression en fonction de l'onde u_e.

$$\theta_{\mu\nu} = \frac{\hbar c}{2i}\,(u_e^*\,\gamma_\mu\,\partial_\nu\,u_e - \partial_\nu\,u_e^*\,\gamma_\mu\,u_e)$$

$\theta_{\mu\nu}$ n'est pas symétrique mais on peut toujours le symétriser. En cas général, la symétrisation consiste à ajouter à $\theta_{\mu\nu}$ une certaine fonction, mais dans le cas de l'électron, Pauli [3] a montré qu'on obtient un tenseur $T_{\mu\nu}$ symétrique et équivalent à $\theta_{\mu\nu}$ en considérant :

$$T_{\mu\nu} = (1/2)\,(\theta_{\mu\nu} + \theta_{\nu\mu}).$$

A partir du tenseur $T_{\mu\nu}$ on définit le tenseur contravariant $T^{\mu\nu} = \eta^{\mu\rho}\,\eta^{\nu\sigma}\,T_{\rho\sigma}$ et puis le quadrivecteur impulsion-énergie P^μ, avec :

$$P^\mu = \int T^{\mu 4}\,\mathrm{d}^3\,\boldsymbol{x}.$$

La 4e composante de P^μ retient notre attention car elle intervient dans le calcul si nous nous bornons à considérer seulement l'équation :

$$\Box\,\Psi_{44} = 2\lambda g_{44} - \frac{16\pi k}{c^4}\,T_{44} - \frac{16\pi k}{c^4}\,\mathfrak{T}_{44}.$$

En effet :

$$T_{44} = \frac{\hbar c}{2i}\left(-\,u_e^*\,\frac{\partial u_e}{\partial x_4} + \frac{\partial u_e^*}{\partial x_4}\,u_e\right).$$

Mais

$$\frac{\partial u_e}{\partial x_4} = \left(-\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} - \frac{i m_e\,c}{\hbar}\,\alpha_4\right)u_e + Q(u_e) - r(u_g,\,u_e)$$

$$T_{44} = u_e^*(-\,i\hbar c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\nabla} + m_e\,c^2\,\alpha_4)\,u_e + \frac{\hbar c}{2i}\,[Q(u_e) - r(u_g,\,u_e)].$$

Avec l'approximation suivante $Q = 0$, $r = 0$ et la vitesse de l'électron est petite ($c u_e^*\,\boldsymbol{\alpha}\,u_e \ll 1$), nous avons :

$$T_{44} \simeq u_e^*\,m_e\,c^2\,\alpha_4\,u_e$$

et l'équation $\Box\,\psi_{44} \simeq -\dfrac{16\,\pi k}{c^4}\,T_{44}$ donne la loi de gravitation de Newton [4].

Équation de l'onde moyenne. — Partant de l'équation non linéaire du corpuscule de spin 2 :

$$\mathfrak{L}_{g0}\,u_g + R(u_e,\,u_g) = Q_g$$

nous arrivons à établir la loi de gravitation non linéaire liée au graviton. Cette loi est :

$$G_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\,g_{\mu\nu}\,G = -\,\lambda g_{\mu\nu} + \frac{8\pi k}{c^4}\,T_{\mu\nu}$$

ou bien :

$$\Box\,\Psi_{\mu\nu} = 2\lambda g_{\mu\nu} - \frac{16\pi k}{c^4}\,T_{\mu\nu} - \frac{16\pi k}{c^4}\,\mathfrak{T}_{\mu\nu}. \qquad \text{(IX)}$$

Nous allons montrer qu'en passant à la moyenne, l'équation (IX) devient une loi macroscopique de gravitation. En effet, considérons un système de plusieurs gravitons (N gravitons) dont l'onde moyenne est définie par [5] :

$$u_M = \frac{1}{N}\sum_j u_j.$$

Le potentiel moyen $g_{\mu\nu M}$ associé à l'onde moyenne u_M est défini comme toujours par :

$$g_{\mu\nu M} = A(\mu\Phi_{([\mu\rho]\,[\nu\rho])M} + Q_{([\mu\rho]\,[\nu\rho])M} + Q_{(\mu\nu)M}).$$

Si les quatre conditions de M. Destouches sont remplies, u_M obéit à une équation linéaire (Q_M tend vers zéro). De l'équation linéaire :

$$\mathfrak{L}_{g0}\,u_M + R(u_M,\,u_e) = 0$$

nous déduisons l'équation en $g_{\mu\nu M}$ qui est aussi elle-même linéaire :

$$\Box\,g_{\mu\nu M} = -\,2\lambda g_{\mu\nu M} + \frac{16\pi k}{c^4}\,T_{\mu\nu}. \qquad \text{(X)}$$

Le terme $F_2(Q_M) = \dfrac{16\,\pi k}{c^4}\,\mathfrak{T}_{\mu\nu M}$ tend vers zéro avec Q_M (puisque $F_2(0) = 0$).

C'est l'équation du champ moyen déduite d'une façon formelle de l'équation $\mathfrak{L}_g\,u_M = 0$.

Nous allons montrer qu'elle s'identifie avec la loi macroscopique de gravitation. Pour cela nous devons supposer que le champ moyen du système est un champ gravifique faible. Or dans un champ faible en relativité générale, l'espace-temps est muni d'une métrique presque euclidienne :

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu} \quad \text{avec} \quad h_{\mu\nu} \text{ petit.}$$

Alors, si la condition suivante est remplie [4]

$$\sum_{k=1}^{4}\frac{\partial \Psi_{ik}}{\partial x_k} = 0$$

le tenseur géométrique d'Einstein [4] $G_{\mu\nu} - \dfrac{1}{2}\,g_{\mu\nu}\,G$ est égal à $\dfrac{1}{2}\,\Box\,g_{\mu\nu}$.

La loi de gravitation en relativité générale :

$$G_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} G = - \lambda g_{\mu\nu} + \frac{8\pi k}{c^4} T_{\mu\nu}$$

devient [4] :

$$\Box g_{\mu\nu} = - 2\lambda g_{\mu\nu} + \frac{16\pi k}{c^4} T_{\mu\nu} \qquad \text{(XI)}$$

L'équation de gravitation faible est linéaire.

Les équations (X) et (XI) sont identiques. Le passage du microscopique au macroscopique est donc résolu si l'on suppose que le champ est faible et si l'on remplace les grandeurs à valeurs complexes par les grandeurs à valeurs réelles.

Équation de l'électron. — Quelle est l'équation d'un électron en interaction avec un graviton ? On a fait de nombreuses tentatives pour relier la microphysique à la relativité générale en considérant que les corpuscules se meuvent dans un espace riemannien. On remplace les dérivés ordinaires par les dérivées covariantes, les matrices γ_μ vérifient les relations d'anticommutation

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 g_{\mu\nu}.$$

Malheureusement ce processus présente beaucoup de difficultés formelles [6]. On peut se trouver tenté de supposer avec Moshinsky [7] que l'électron se meut toujours dans l'espace euclidien. L'interaction du champ gravifique avec l'électron se manifeste par le terme $T_{\mu\nu} g^{\mu\nu}$, terme analogue à l'interaction $j_\mu A^\mu$ du champ électromagnétique avec l'électron. Dans ce dernier cas, on doit remplacer les opérateurs p^μ par $p^\mu + (e/c) A^\mu$. De même, si l'on prend pour l'interaction l'expression $T_{\mu\nu} g^{\mu\nu}$ on doit remplacer [7] p^μ par : $p^\mu - \frac{1}{2} g^{\mu\nu} p_\nu - \frac{1}{2} p_\nu g^{\mu\nu}$ (notons que $p^\mu = p_\mu$ en coordonnées orthonormales).

Mais la façon la plus simple pour obtenir l'équation de l'électron plongé dans un champ gravifique est d'établir l'hamiltonien $\mathfrak{H}$ de ce corpuscule. Une fois connu $\mathfrak{H}$, l'équation de l'électron s'écrit :

$$\left(\mathfrak{H} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) u_e = Q_e$$

(postulat de la théorie fonctionnelle).

En théorie classique des champs, l'hamiltonien relativiste d'une particule libre est

$$H_0 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Pour une particule plongée dans un champ gravifique de potentiel newtonien U, l'hamiltonien est : [8]

$$H = \sqrt{(p^2 c^2 + m^2 c^4)\left(1 + \frac{2U}{c^2}\right)}. \qquad \text{(XII)}$$

En relativité générale, l'hamiltonien du corpuscule plongé dans un champ gravifique dépend non seulement du potentiel scalaire g_{44} mais aussi du potentiel vecteur g_{l4} ($l = 1, 2, 3$). Mais on peut toujours choisir un certain repère particulier par rapport auquel les g_{l4} sont nuls de sorte que l'hamiltonien H peut s'écrire sous la forme (XII) [8].

On constate aisément que dans le cas où la vitesse de l'électron est beaucoup plus petite que c, H diffère peu de l'hamiltonien non relativiste H_1.

$$H_1 = mc^2 + \frac{p^2}{2m} + mU.$$

En effet,

$$H = mc^2 \sqrt{\left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}\right)\left(1 + \frac{2U}{c^2}\right)}$$

$$\simeq mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m^2 c^2}\right)\left(1 + \frac{U}{c^2}\right)$$

$$\simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} + mU = H_1.$$

Or nous savons que :

$$g_{44} = -\left(1 + \frac{2U}{c^2}\right), \text{ donc } H = \sqrt{(p^2 c^2 + m^2 c^4)(-g_{44})}.$$

En passant à la théorie quantique, l'hamiltonien $\mathfrak{H}$ de l'électron devient :

$$\mathfrak{H} = (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} . \nabla + m_e c^2 \alpha_4) \sqrt{-g_{44}}.$$

Cela nous permet d'écrire l'équation de l'électron dans un champ gravifique.

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + (-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} . \nabla + m_e c^2 \alpha_4)\sqrt{-g_{44}}\right] u_e = Q_e.$$

L'interaction du graviton sur l'électron se manifeste par le terme multiplicatif $\sqrt{-g_{44}}$, avec :

$$g_{44} = A \sum_\rho (\mu \Phi_{([4\rho][4\rho])} + Q_{([4\rho][4\rho])} + Q_{44}).$$

Manuscrit reçu le 11 juillet 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pham Xuan Yêm, Interactions entre rayonnement et matière en théorie fonctionnelle. *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 185.

[2] Destouches (J.-L.), *a*) Corpuscules et champ en théorie fonctionnelle. Gauthier-Villars, Paris, 1958.
b) La gravitation en théorie microphysique non linéaire. *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 642.

[3] Pauli (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1941, **13**, 203-232.

[4] Landau et Lifshitz, The classical theory of fields. Pergamon Press, 1959.

[5] Destouches (J.-L.) et Aeschlimann (F.), Les systèmes de corpuscules en théorie fonctionnelle. Hermann, Paris, 1959.

[6] Cartan (E.), Leçons sur la théorie des spineurs, tome 2 Hermann, Paris, 1938.

[7] Moshinsky, *Phys. Rev.*, 1950, **80**,

[8] Möller, The theory of relativity. Oxford, Clarendon. Press, 1952.

[9] Tonnelat (Mme), Une nouvelle forme de théorie unitaire, étude de la particule de spin 2. *Ann. Physique*, 2e série, 1942, **17**, 158.

ÉTUDE DU TYPE D'INVARIANT DE L'INTERACTION GAMOW-TELLER EN DÉSINTÉGRATION β^- DE ^{6}He

Par Toshiko YUASA,
Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay, Faculté des Sciences de Paris.

Résumé. — Le spectre énergétique des atomes de recul lors des désintégrations β^- de ^{6}He a été obtenu à l'aide d'une chambre à brouillard de Wilson à très basse pression.
D'après l'analyse de ce spectre, le type d'invariant de l'interaction *G-T* pure ne nous semble pas être *T*, mais *A*.

Abstract. — The energy spectrum of recoil atoms due to β—decay of ^{6}He has been obtained using a very low pressure cloud chamber.
The analysis of this spectrum indicates that the type of invariant of the *G-T* interaction should not be *T*, but *A*.

I. Introduction. — On sait qu'on peut déterminer les invariants dans l'interaction β par l'étude des corrélations angulaires β-neutrinos, sans utiliser des noyaux orientés. Théoriquement ce serait la meilleure méthode pour déterminer les rapports des constantes $|C_X|$ (où $X = S, V, T, A$ ou P) de l'interaction,

$$J = \sum_X C_X(\psi_p^* O_X \psi_n)(\psi_e^* O_X \psi_\nu) + h.c$$

étant le produit des champs quantifiés correspondant à l'émission ou à l'absorption des différentes particules impliquées dans les processus, $H = \int J(x)\, d^3x$ étant l'hamiltonien d'interaction.

Depuis la découverte de la non conservation de la parité, on sait qu'il faut ajouter à J, le pseudo-invariant :

$$J' = \sum_X C'_X(\psi_p^* O_X \psi_n)(\psi_e^* O_X \gamma_5 \psi_\nu).$$

Mais l'expérience montrant que la polarisation longitudinale des β a la valeur maximum v/c prévue par la théorie, il en résulte nécessairement [1] :

$$C'_V = C_V ; \qquad C'_S = - C_S$$
$$C'_A = C_A ; \qquad C'_T = - C_T$$
$$(C'_P = - C_P).$$

On est donc toujours ramené à la détermination des $|C_X|$.

Pour des noyaux non orientés, la loi de corrélation β-neutrino reste la même qu'avant la non-conservation de la parité :

$$1 + \lambda v/c \cos\theta \ldots \tag{2}$$

avec

$$\lambda = \xi^{-1}\left[\frac{1}{3}\left|\int \boldsymbol{\sigma}\right|^2 (|C_T|^2 - |C_A|^2) + \left|\int 1\right|^2 (|C_V|^2 - |C_S|^2)\right];$$

$$\xi \equiv \left|\int 1\right|^2 (|C_S|^2 + |C_V|^2) + \left|\int \boldsymbol{\sigma}\right|^2 (|C_T|^2 + |C_A|^2).$$

En particulier pour une interaction *G-T* pure :

$$\lambda = \frac{1}{3}(|C_T|^2 - |C_A|^2)/|C_T|^2 + |C_A|^2 \ldots \tag{3}$$

Pour chaque type d'invariant séparément, λ prend les valeurs suivantes :

$$G\text{-}T \begin{cases} T & +1/3 \\ A & -1/3 \end{cases}$$

$$F \begin{cases} S & -1 \\ S & +1. \end{cases}$$

Par conséquent si l'on observe la direction d'un rayon β émis et celle du noyau de recul associé, on doit déterminer la valeur de λ et en conséquence le type d'invariant. Expérimentalement, 3 types de mesures ont été jusqu'ici réalisées.

1° Dans le triangle (*fig.* 1) traduisant la relation

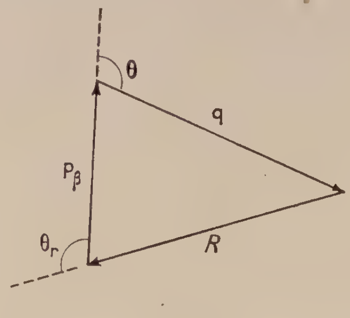


Fig. 1.

$\boldsymbol{p}_\beta + \boldsymbol{q} + \boldsymbol{R} = 0$, on mesure R, c'est-à-dire l'énergie de l'atome de recul $R^2/2M$, p_β, c'est-à-dire l'énergie du β, $w = (p_\beta^2 + 1)^{1/2}$ q en résulte : $q = W_0 - W$ (en négligeant l'énergie de l'atome de recul), et on peut construire le triangle connaissant ses 3 côtés [2].

En pratique on a des bandes d'énergie pour l'atome de recul et pour le β, la bande pouvant s'étendre parfois à tout le spectre β.

2° On mesure p_β et θ_r. Il y correspond en général deux triangles [3].

3° Mesure du spectre de R ou $R^2/2M$ [4].

Lauterjung, Schimmer et Maier-Leibnitz [5] ont effectué un autre type des mesures : mesures de corrélation d'énergie entre les β^- de

$$^{8}\text{Li} \rightarrow {}^{8}\text{Be} + \beta^- + \nu$$

et les deux particules α de ^{8}Be $\rightarrow 2(^{4}$He) qui suivent cette désintégration β considérée comme *G-T* pure.

Parmi ces résultats, il y a certaines divergences : les expériences sur ^{23}Ne (Ridley [2]), sur ^{6}He (Rustad et al. [3], Szalay et al. [3] et le deuxième travail de Allen et al. [2]) indiquent, soit la prédominance de T, soit le mélange A-T, tandis que les expériences sur ^{6}He (le premier travail de Allen et al. [2] et Pleasonton et al. [4]) et sur ^{8}Li (Lauterjung et al. [5] et Barnes et al. [5]) indiquent A avec le mélange à 10 % au plus de T. Les résultats de Rustad et Ruby avec ^{6}He ont été mis en doute par Wu et Schwarzschild en ce qui concerne leurs conditions expérimentales ; les corrections d'ailleurs semblent indiquer une prédominance de A et ces auteurs ont déclaré qu'il existe certaines incertitudes expérimentales (*).

D'autre part il y a l'expérience de Goldhaber et al. [6] sur l'hélicité du neutrino dans une désintégration β (capture K) du type *G-T* qui indique que l'interaction *G-T* est A ; néanmoins il y a une incertitude de 15 % au plus.

En résumé la plupart des résultats expérimentaux sont en faveur de A mais il n'y a aucun résultat démontrant que l'invariant A figure seul, sans mélange de T.

La première méthode, mesure des p_β et R, a en général un défaut : faible précision de la mesure de R, tandis que la deuxième méthode, mesure de p_β et θ_r, a d'autres défauts : précision limitée des statistiques à cause des coïncidences fortuites et à cause de l'incertitude des mesures des angles θ_r.

Pour éviter ces défauts de la deuxième méthode Allen et al. [4] ont récemment étudié uniquement le spectre énergétique des atomes de recul pour un grand nombre d'éléments dont le type d'interaction est *G-T* ou F + (*G-T*). Ils en ont déduit le coefficient de corrélations angulaires λ par l'intermédiaire de l'expression $P(w, w_r)\,dw\,dw_r$ (dw_r : énergie cinétique de l'atome de recul) déduite de la formule pour la probabilité $P(w, \theta)\,dw\,d\Omega$. Ils ont ainsi obtenu les résultats suivants :

Isotope	Loi de sélection	Coefficient de corrélation	Forme d'interaction
—	—	—	—
^{22}A (β+)	grande partie : F	+ 0,97 ± 0,14	*VT* ou *VA*
^{22}Ne (β+)	*F* et *G-T*	0,00 ± 0,08	*ST* ou *VA*
^{22}Ne (β−)	*G-T*	— 0,37 ± 0,04	*A*
^{2}He (β−)	*G-T*	— 0,37 ± 0,05	*A*

(*) " Post deadline paper " the 1958 New York meetings of *American Physical Society*.

Ces auteurs ont conclu que la forme d'interaction pour *G-T* est A (T < 10 %) en comparant le spectre énergétique des atomes de recul avec ceux théoriques pour A et T dans le domaine d'énergie > 700 eV. Au-dessous de cette énergie ils ont observé un écart entre les points expérimentaux et les courbes théoriques de A et T pour ^{6}He et ^{23}Ne. Ils l'expliquent par l'existence des atomes de recul à charge 2.

En admettant leurs hypothèses, nous avons effectué une correction approchée ; nous avons supposé que, comme cas extrême, l'écart entre les points expérimentaux et la courbe théorique T est dû aux atomes de recul ayant une charge 2 et par conséquent ayant une énergie deux fois plus grande, et nous avons obtenu la courbe C représentée dans la figure 2.

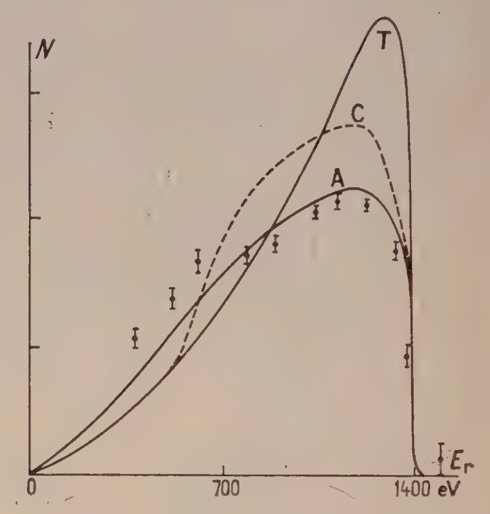


Fig. 2. — Courbes théoriques et points expérimentaux pour la répartition énergétique des atomes de recul de ^{6}He (Allen et al. *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 134, *fig.* 4) et courbe expérimentale corrigée par nous pour effet des atomes de recul ayant une charge 2.
A : invariant *A*.
T : invariant *T*.
C : courbe corrigée par nous.

La courbe C représente une estimation extrême pour être favorable à T. Cette courbe se trouve entre les courbes T et A, ce qui signifie, d'après cette correction, que l'interaction ne serait peut-être pas A pure, mais qu'elle n'est certainement pas T pure (*).

(*) L'auteur remercie M. le Pr Allen qui lui a communiqué son opinion sur cette correction. Il juge que cette correction serait justifiée à condition que la probabilité d'existence des atomes de recul ayant une charge 2 tombe brusquement au-dessous de 700 eV ; autrement dit cette correction a une tendance à favoriser l'interaction T. Le Pr Allen l'a informé dans la même occasion que le Dr Ridley de Harwelle avait effectué les mesures du spectre des atomes de recul de ^{6}He à l'aide du temps de vol et qu'il avait obtenu $\lambda = -0{,}35 \pm 0{,}02$. Mais le Pr Allen se demande si son spectre ne serait pas aussi déformé par des atomes de recul ayant une charge 2.

Pour éviter cette incertitude causée par les atomes de recul ayant une charge 2, Snell et al. [4] ont étudié le spectre des quantités de mouvement des atomes de recul de ^{6}He avec un spectromètre à double focalisation (magnétique et électrique) en introduisant la source de ^{6}He dans un tube conique dont le bout constitut le point de la source. Ils ont obtenu, pour ces deux espèces d'atomes de recul, un spectre concordant à la courbe théorique A ($\pm$ 5 % près). Ils ont trouvé que le rapport des atomes de recul ayant une charge 2 au total est 9,5 $\pm$ 0,5 % à 1 000 eV.

L'emploi d'une chambre à brouillard de Wilson pour l'étude des corrélations angulaires β-atomes de recul de ^{6}He nous a paru intéressant bien que cette méthode ait certains défauts, en particulier : diffusion des atomes de recul par le gaz, effet d'échange de charge, déformation des trajectoires dans le temps, faibles statistiques dues à la difficulté d'introduire une quantité suffisante de ^{6}He ayant une période de 0,83 sec dans la chambre, et à la diminution de l'efficacité de la chambre avec la diminution de pression de gaz, etc... car cette méthode a des avantages que les autres n'ont pas : le point de désintégration est bien défini, par conséquent la mesure des angles θ_r est précise ; les atomes de recul ne subissent aucune perturbation éventuelle à cause de leur accélération par un champ extérieur ; et enfin on peut exclure certains bruits de fond par l'observation directe.

C'est pourquoi nous avons envisagé en 1955, d'étudier les corrélations angulaires β-atomes de recul de ^{6}He à l'aide d'une chambre à brouillard de Wilson construite dans ce but pouvant fonctionner soit en autocommande soit en synchronisation et avec de très basses pressions (jusqu'à 1 cm Hg) [7] à [10].

Au cours de nos préparatifs, Szalay et al. [3] ont publié les résultats de leur étude des corrélations angulaires β-atome de recul de ^{6}He, à l'aide d'une chambre à brouillard remplie de

$$(H_2 + H_2O + C_2H_5OH)$$

à une pression totale de 20 cm Hg. Leurs résultats, jusqu'à présent, sont favorables à l'interaction T (1).

Puisqu'il existe encore des désaccords concernant la forme d'interaction G-T, surtout pour ^{6}He, nous avons voulu reprendre ce problème à l'aide de la chambre à brouillard précitée à très basse pression ; en faisant déclencher la chambre par un rayon β émis par ^{6}He au sein de la chambre, et compté par un compteur à scintillations, on peut photographier la trajectoire de l'atome de recul associé à ce β.

Malheureusement l'état actuel de l'intensité des neutrons produits par le faisceau focalisé de neutrons de 6,5 MeV émis par le cyclotron de notre laboratoire (équivalent à environ 300C de la source de neutrons Po + Be) ne nous permet pas de faire une telle expérience autocommandée par β, et nous sommes obligés pour le moment, de nous contenter d'obtenir un spectre énergétique des atomes de recul de ^{6}He, à l'aide de détentes synchronisées avec le fonctionnement du cyclotron.

Nous n'avons pas encore obtenu le nombre suffisant d'événements pour faire une statistique satisfaisante. (Cette expérience sera reprise après une modification des conditions de focalisation permettant d'obtenir un faisceau de deutons plus intense.) Mais puisqu'il s'agit d'une mesure par chambre de Wilson des parcours des atomes de recul β avec la plus basse pression réalisée jusqu'à présent et que ces résultats préliminaires donnent déjà certaines indications, il nous semble intéressant de les publier.

II. **Expériences.** — *a*) Source de ^{6}He. — Une des difficultés expérimentales est d'obtenir et d'introduire une source intense de ^{6}He en temps suffisamment court dans la chambre, étant donné que le rendement de l'extraction de ^{6}He produit est faible et que la période de ^{6}He est courte.

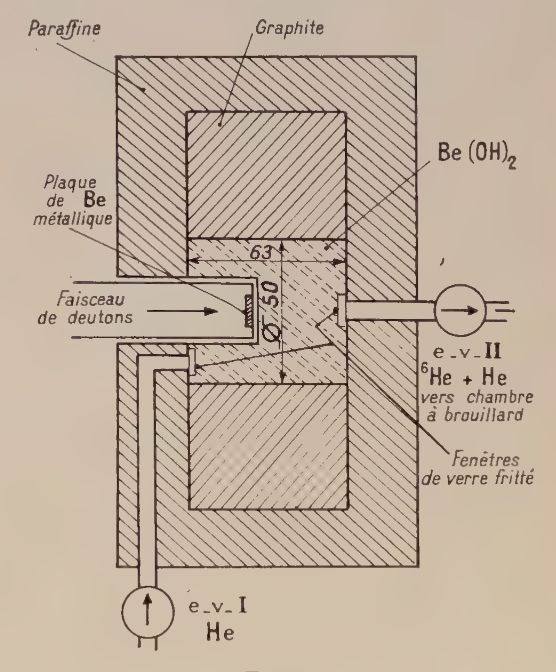


Fig. 3.

Nous avons utilisé les neutrons rapides produits par la réaction (d, n) : le faisceau de deutons focalisé à l'aide de deux lentilles électrostatiques tombe sur une cible de Be métallique. Les neutrons ainsi produits irradient des cibles de $Be(OH)_2$ déposées sur des fragments de lames couvre-objet. L'intensité des neutrons est équivalente à une source d'environ de 300 C (Po + Be) dans le cas où le faisceau

(1) D'après une récente communication privée, une publication de ces auteurs qui met en doute ces conclusions va paraître dans *Acta Hungaria.*

de deutons irradiant la cible est d'environ 0,2 μA.

Le dispositif schématique pour la production de la source est reproduit dans la figure 3.

b) Introduction de ^{6}He dans la chambre a brouillard. — Pour introduire ^{6}He dans la chambre, nous avons procédé de la façon suivante :

1° On évacue la chambre à brouillard, le récipient de $Be(OH)_2$ et les canalisations qui les relient en ouvrant les deux électrovannes e. v. I et e. v. II (*fig.* 3) et un robinet à aiguille situé sur le couvercle de la chambre.

2° On ferme ces électrovannes et on règle l'ouverture du robinet à aiguille.

3° On bloque électroniquement le système de détente de la chambre et simultanément on établit le courant du déflecteur du cyclotron.

4° On irradie $Be(OH)_2$ un temps chronométré (~ 3 sec) à l'aide d'une minuterie. Au bout de ce temps, le courant du déflecteur étant coupé, les deux électrovannes s'ouvrent introduisant He ordinaire sous pression dans le récipient de $Be(OH)_2$ et entraînant ^{6}He vers la chambre à brouillard à travers le robinet à aiguille.

5° Au bout de 1 à 2 secondes contrôlées par la deuxième minuterie, les électrovannes se ferment et le système de détente de la chambre à brouillard est débloqué.

5° La troisième minuterie règle l'attente et le déclenchement de la détente.

7° On mesure, après chaque détente, la pression du gaz dans la chambre qui est réglée à environ 13 cm Hg (11,25 cm Hg de He + 1,75 cm Hg de H_2O).

c) Chambre a brouillard. — La description de la chambre et les caractéristiques de fonctionnement à de très basses pressions ont été déjà publiées [7], [10].

Dans le présent travail, la pression initiale était environ 13 cm Hg. Mais étant donné que le remplissage de He est instantané la pression initiale réelle de chaque détente n'est pas très précise ; cette incertitude serait inférieure à 5 %. D'autre part la pression finale n'est pas calculable étant donné que la détente est intermédiaire entre l'adiabatique et l'isotherme. En admettant que la pression initiale soit 13 cm Hg (He + H_2O), on obtient, comme pression finale, soit 8,2 cm Hg (7,0 cm Hg de He + 1,2 cm Hg de H_2O ; adiabatique) soit 9,6 cm Hg (8,5 cm Hg de He + 1,1 cm Hg de H_2O ; isothermique) pour le degré de détente de 1,33. Avec cette pression et avec He + H_2O, la détente est plus proche de l'isothermique [10].

Toutes les mesures de parcours sont normalisées à la pression initiale de 13 cm Hg.

On n'a pas baissé plus la pression dans la chambre à cause du faible rendement des phénomènes.

Comme contrôle de la détente et comme référence pour la position en profondeur des trajectoires des atomes de recul lors du dépouillement sommaire, on a placé une source de Po à l'intérieur de la chambre. On peut dépister la profondeur de la trajectoire intéressée grâce aux trajectoires des rayons α qui se trouvent en éventail dans la zone éclairée de la chambre.

Les clichés stéréoscopiques ont été pris en utilisant un tube de décharge à Xe (Phillips PF900X) dont la durée du flash est prolongée à l'aide d'un self de 1 mH relié en série jusqu'à environ 10^{-3} sec, pour augmenter la sensibilité photographique. On a utilisé les films HPS d'Ilford de 65 mm de largeur pour avoir la plus grande précision possible.

d) Mesure des trajectoires des atomes de recul. — Les trajectoires des atomes de recul dont l'énergie maximum est 1,405 keV, étant très courte, il nous a fallu les mesurer avec une méthode aussi précise que possible. Nous avons donc utilisé le stéréocomparateur de Pülfrich qui donne des précisions mécaniques de 1/100 mm pour les coordonnées x et y ; 1/1 000 mm pour la parallaxe.

III. **Résultats expérimentaux.** — Nous avons retenu environ 300 paires de clichés dans lesquels nous avons observé au dernier tri fait à l'aide d'un simple stéréoscope, environ 160 cas susceptibles d'être des atomes de recul de ^{6}He. Mais après un examen plus précis fait avec le stéréo-comparateur de Pülfrich, nous n'en avons retenu que 50.

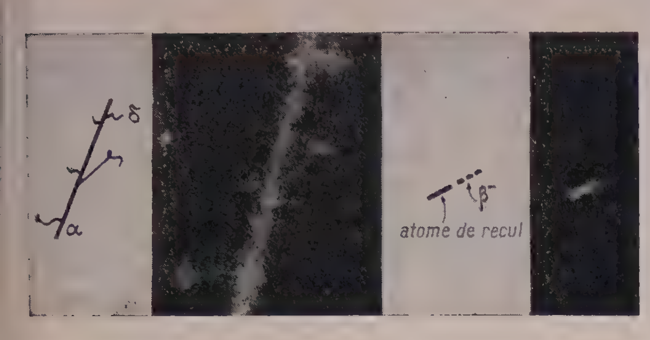
L'aspect de ces trajectoires des atomes de recul est assez caractéristique et distinct de celles des rayons δ des α du Po qui se trouvent également dans la chambre. Les premières sont en général très noires, très courtes et très souvent droites, tandis que les dernières sont très sinueuses et leurs longueurs plus variées.

Nous montrons une de ces trajectoires dans la photographie. Les clichés A et A′ montrent un atome de recul avec les agrandissements différents, tandis que le cliché B représente un rayon α du Po avec quelques rayons δ. Même l'agrandissement de 112 fois ne permet pas de voir les ions séparés les uns des autres dans la trajectoire des atomes de recul.

La répartition des parcours normalisés à la pression initiale de 13 cm Hg (He + H_2O) est montré dans la figure 4.

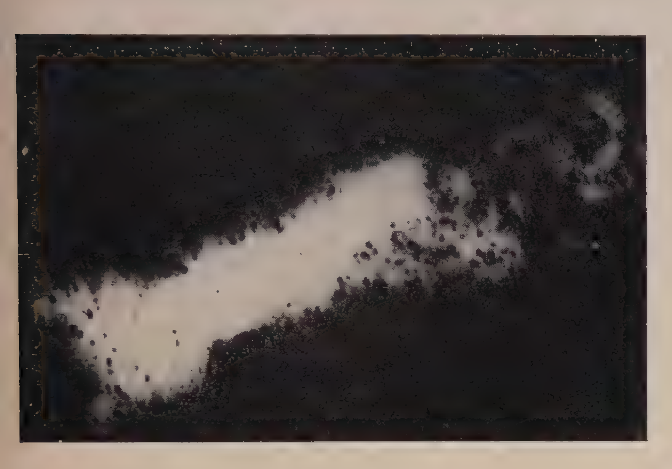
Le parcours le plus court mesuré était 0,26 mm, et celui maximum était 5,8 mm dans la pression précitée. Pour déduire les parcours dans l'air saturé de H_2O à NPT, il faut multiplier par un facteur d'environ 0,03 (entre 0,027 et 0,032) c'est-à-dire que le parcours maximum observé correspond à un parcours de 0,17 mm dans l'air saturé de H_2O à NPT.

Pour une énergie aussi basse, la relation parcours-



CLICHÉ B. Un α du Po et quelques (agrandissement = grandeur naturelle × 9,7).

CLICHÉ A. δ. Un atome de recul. (agrandissement = grandeur naturelle × 9,7).



CLICHÉ A'. — Le même atome de recul (agrandissement = grandeur naturelle × 112).

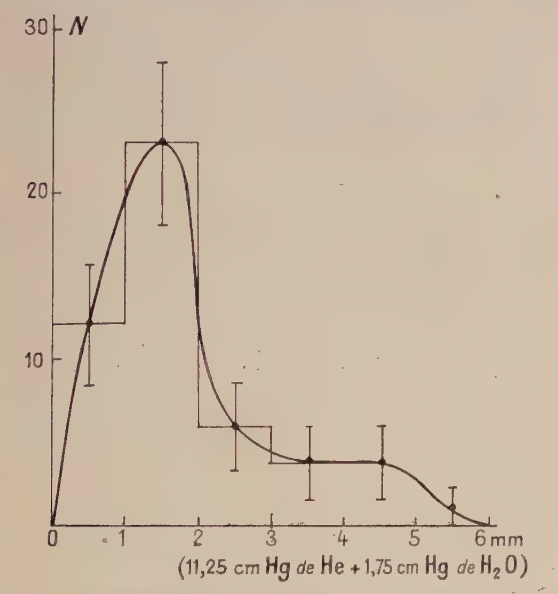


FIG. 4. — Répartition des parcours des atomes de recul de ^{6}He.
(Pour réduire les parcours dans l'air saturé de H_2O à NPT, il faut multiplier par 0,03).

énergie n'est pas très bien étudiée ni théoriquement ni expérimentalement.

Nous avons étudié [11] la relation parcours-énergie des protons projetés lors des désintégrations α de An et AcA dont l'énergie minimum mesurée était de 0,5 keV à l'aide d'une chambre à brouillard à basse pression (1 cm Hg H_2O).

En se basant sur ces mesures nous pouvons estimer très approximativement le parcours d'un atome de recul de ^{6}He de 1,4 keV dans l'air saturé de H_2O à NPT qui était de 0,02 mm.

Plus tard, Mills [12] a étudié la relation parcours-énergie des rayons α jusqu'à 100 keV en utilisant les rayons α projetés par les neutrons à l'aide d'une chambre à brouillard remplie de He + H_2O à une

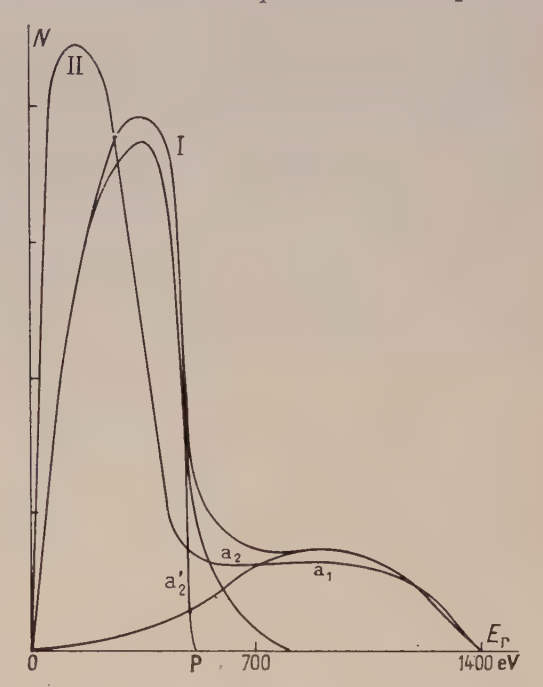


FIG. 5. — Courbe I : Spectre énergétique des atomes de recul de ^{6}He obtenu en admettant que E∝ parcours :
a_1 : composante supérieure,
a_2 : composante inférieure,
a'_2 : spectre obtenu en supprimant les points se trouvant en dehors du point P.
Courbe II : Spectre énergétique des atomes de recul de ^{6}He obtenu en admettant que E∝ (parcours)$^{4/3}$.

pression de 4,5 cm Hg. En extrapolant sa courbe on obtient très approximativement 0,03 mm comme parcours d'un atome de recul de ^{6}He de 1,4 keV dans l'air saturé de H_2O à NPT.

A partir de notre parcours maximum observé, on obtient le parcours de 0,17 mm dans l'air saturé de H_2O à NPT comme nous l'avons dit plus haut. Si l'on admet que le parcours maximum correspond à l'énergie maximum, il est 7 fois plus grand que celui estimé d'après [11] et 5 fois plus que celui estimé d'après [12].

Si l'on considère que les atomes de recul, ayant

un parcours plus long que 2,7 mm (*fig.* 4) qui correspond au point P dans le spectre énergétique (*fig.* 5) ont subi l'échange de charge au cours de leur trajectoire, et par conséquent, leur parcours est plus ou moins prolongé, le rapport du nouveau parcours maximum (0,08 mm dans l'air saturé de H_2O à NPT) et celui estimé d'après la courbe de Mills devient de 2,65. C'est une hypothèse possible et nous allons en tenir compte plus loin lors de l'analyse des résultats.

Enfin l'examen d'une des paires de clichés pris par Szalay et al. (*) montre que, s'il s'agit bien d'une trajectoire d'atome de recul, son parcours est au moins 2,5 fois plus long que notre parcours maximum observé en le déduisant dans l'air à NPT.

Puisque nous ne pouvons pas déduire l'énergie d'un atome de recul en partant de son parcours, nous les avons calculés en admettant les deux relations approximatives parcours-énergie : 1° $E \propto$ parcours ; 2° $E \propto (\text{parcours})^{4/3}$. Avec la première hypothèse et en admettant que le parcours maximum observé correspond à l'énergie maximum, 1,4 keV et en normalisant la surface de cette courbe à celle de la courbe T dans la figure 2, on obtient la courbe I dans la figure 5.

Avec la deuxième hypothèse, on obtient la courbe II dans la même figure.

IV. Analyse des résultats expérimentaux. — A cause de la faible statistique, on ne peut pas encore conclure d'une façon précise. Mais nous avons essayé, pour savoir l'ordre de grandeur de précision nécessaire dans l'avenir, d'analyser nos résultats expérimentaux en admettant les différentes hypothèses possibles.

Nos spectres I et II dans la figure 5 montrent qu'il y a deux parties assez distinctes : partie d'énergie supérieure et partie d'énergie inférieure.

Nous supposons d'abord qu'il existe deux sortes d'atomes de recul : ceux ayant une charge 1 et ceux ayant une charge 2.

Nous avons décomposé le spectre I de la figure 5 en deux composantes : spectre a_1 et spectre a_2 et nous supposons que le spectre a_1 correspond aux atomes de recul ayant une charge 1 et spectre a_2, à ceux ayant une charge 2. On admet que l'énergie des atomes de recul ayant une charge 2 est deux fois plus grande que celle déduite de son parcours.

La courbe $a_{1,n}$, dans la figure 6 représente le spectre a_1 dans la figure 5 dont la surface est normalisée à celle de T dans la même figure qui est rapportée de la figure 2.

Si l'on suit le même procédé pour le spectre a_2 mais d'abord en doublant l'énergie de chaque point et ensuite en normalisant à la surface T, on obtient la courbe $a_{2,n}$, dont on pourrait constater la même allure que celle de la courbe $a_{1,n}$ mais plus éloignée de la courbe T.

Ensuite, nous avons admis l'hypothèse du prolongement de parcours de certains atomes de recul à cause de l'échange de charge, et on élimine les atomes de recul ayant un parcours plus long que 2,7 mm correspondant au point P dans la courbe I dans la figure 5 et on obtient la courbe $a'_{2,n}$ dans la figure 6 en faisant correspondre le parcours de 2,7 mm à l'énergie maximum de 1,4 keV.

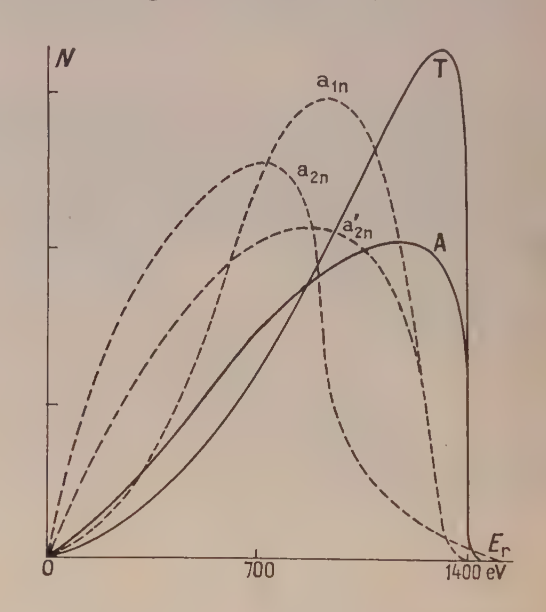


Fig. 6. — Analyse du spectre I représenté dans la figure 5, et les courbes théoriques A et T de la figure 2.
Courbe $a_{1,n}$: courbe a_1 ; surface normalisée à T.
Courbe $a_{2,n}$: courbe a_2 ; corrigée pour l'énergie et surface normalisée à T.
Courbe $a'_{2,n}$: courbe a'_2 ; corrigée pour l'énergie et surface normalisée à T.

En examinant ces trois courbes dans la figure 6, on constaterait que l'effet de la charge des atomes de recul déformerait considérablement la forme du spectre. Cependant aucune courbe n'a d'allure de la courbe théorique T.

Quant à la courbe II dans la figure 5, elle est prédominante dans la partie de faible énergie et en conséquence il est certain que ses composantes seront plus écartées de la courbe T que pour la courbe I.

V. Conclusions. — D'après nos résultats préliminaires concernant le spectre énergétique des atomes de recul de ^{6}He, on peut constater que la forme du spectre est très sensible à leur charge et qu'on ne peut pas avoir de spectre suffisamment précis tant qu'on ne peut pas diminuer encore la

(*) M. le Pr Szalay nous a prêté quelques clichés, et nous tenons à l'en remercier. Il nous a également indiqué, après le dépôt de cet article, que M. Csikai, son collaborateur, avait réexaminé ce parcours maximum et qu'il le trouvait 1,3 fois plus long que le nôtre.

pression dans la chambre à brouillard et augmenter la statistique.

De toute façon l'examen de la forme du spectre énergétique des atomes de recul seule n'est pas suffisamment sensible pour déterminer le type d'interaction ; il faudrait effectuer, en plus, les corrélations angulaires directes.

Néanmoins, on peut déjà dire que la forme du spectre expérimental ne concorde pas avec l'interaction T ; elle se rapproche de l'interaction A.

Qu'il nous soit permis de saluer respectueusement la mémoire du Pr F. Joliot pour l'encouragement et l'intérêt qu'il nous a portés au début de ce travail.

Je remercie le Pr J. Teillac, Directeur du laboratoire et j'exprime ma reconnaissance à M. R. Nataf et M. M. Langevin pour les intéressantes discussions que j'ai eues avec eux.

Je tiens aussi à remercier l'équipe du Cyclotron et tous les techniciens qui m'ont aidée efficacement pour la réalisation de ces expériences.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] NATAF (R.), Comptes Rendus du Congrès International de Physique Nucléaire de Paris, juillet 1958, 285, Dunod, Paris.
[2] ALLEN (J. S.), PANETH (H. R.) et MORRISH (A. H.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 570. ALLEN (J. S.) et JENTSCHKE (W. K.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 902. MAXSON, (D. R.), ALLEN (J. S.) et JENTSCHKE (W. K.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 109. RIDLEY (B. W.), *Nuclear Physics*, 1958, **6**, 34.
[3] RUSTAD (B. M.) et RUBY (S. L.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 880. *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 991. SZALAY (A.) et CSIKAI (J.), Padua-Venise Conférence, septembre 1957. Proc., of the 2nd United Nations, Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy, Genova, 1958, Congrès de Paris, *loc. cit.*, 840.
[4] ALLEN (J. S.), BURMAN (R. L.), HERRMENNSFEDLT (W. B.), STAHELIN (P.) et BRAID (T. H.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 134. PLEASONTON (F.), JOHNSON (C. H.) et SNELL (A. H.), *B. A. P. S.*, 1959, **4**, 78.
[5] LAUTERJUNG (K. H.), SCHIMMER (B.) et MAIERS LEIBNIZ (H.), *Z. Physik*, 1958, **150**, 657. BARNE, (L. A.), FOWLER (W. A.), GREENSTEIN (H. B.) LAURITSEN (C. C.) et NORDBERG (M. E.), *Phys. Rev.*, Letters, 1958, **1**, 328.
[6] GOLDHABER (M.), GRODZINS (L.) et SUNYAR (W.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1015.
[7] YUASA (T.), *J. Physique Rad.*, 1957, **17**, Suppl. au n° 3, 58.
[8] CORBÉ (G.) et YUASA (T.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 110.
[9] YUASA (T.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 405.
[10] YUASA (T.), CORBÉ (G.) et REIDE (F.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, Suppl. au n° 7, 123.
[11] BERTHELOT (A.) et YUASA (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 895 et *J. Physique Rad.*, 1942, **3**, 96.
[12] MILLS (R. G.), Thèse UCRL-1815, 1952 ; *Rev. Sc. Instr.*, 1953, **24**, 1041.

DÉTERMINATION DE L'INTENSITÉ D'OSCILLATEUR DES RAIES DE LA SÉRIE VERTE DE Cu_2O AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par J. B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE,

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide,
Institut de Physique, Université de Strasbourg.

Résumé. — Étude spectrophotométrique de l'absorption de la cuprite au voisinage de la « série verte » aux très basses températures. On a pu évaluer le facteur d'intensité d'oscillateur de la raie $n = 2$ de la « série verte », le coefficient maximum d'absorption et la largeur de cette raie et comparer avec la raie correspondante de la « série jaune ».

Abstract. — The green series of absorption lines in Cu_2O crystals has been studied by spectrophotometric methods at temperatures down to liquid helium. The oscillator strength, the maximum of the coefficient of absorption and the width of the first lines ($n = 2$) of the green series have been determinated and compared with the corresponding results for the yellow series.

Le spectre d'absorption de la cuprite, aux très basses températures, se compose dans l'ordre des longueurs d'onde décroissantes, de « l'absorption continue rouge », puis de la « série jaune » que suit « l'absorption continue jaune » et enfin la « série verte ». Dans deux précédents mémoires [1], [2], nous avons étudié les absorptions continues rouge et jaune et la série jaune. Nous nous proposons d'exposer dans ce mémoire quelques résultats obtenus sur la série verte.

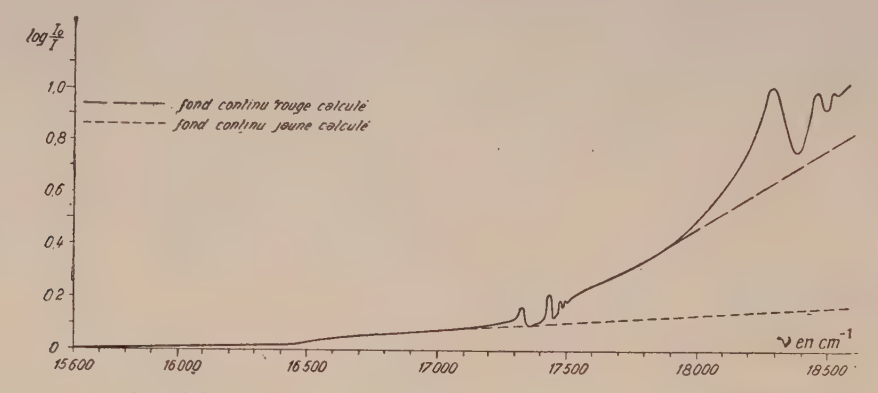


FIG. 1. — Courbe d'absorption d'un échantillon de Cu_2O de 10 μ d'épaisseur à 4,2 °K.

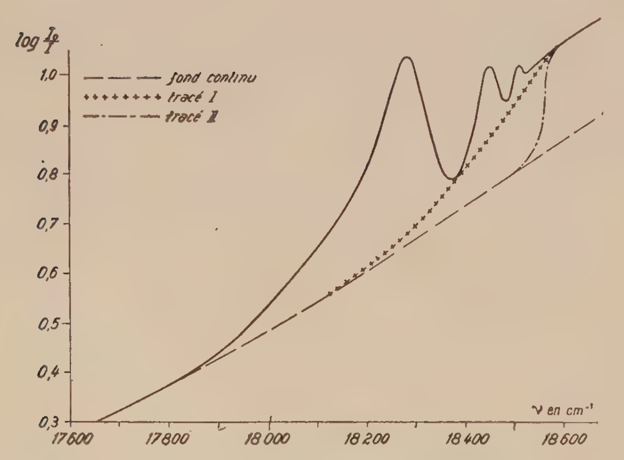


FIG. 2. — Courbe d'absorption d'un échantillon de CuO_2 de 10 μ d'épaisseur à 4,2 °K (série verte).

Évaluation des intensités d'oscillateur. — Nous avons montré précédemment que l'absorption continue rouge, formée de deux fonds continus, correspond aux transitions excitoniques indirectes prévues par la théorie d'Elliott [3] lorsque $\Delta \boldsymbol{k} \neq 0$. Le carré des coefficients d'absorption respectifs des deux fonds continus varie linéairement avec le nombre d'onde ν. Nous avons donc pu prolonger ces fonds continus dans tout le spectre et les soustraire de l'absorption totale. De même, la série jaune et l'absorption continue jaune correspondent aux transitions excitoniques interdites lorsque $\Delta \boldsymbol{k} = 0$ et $\boldsymbol{k} \neq 0$, mais petit. La puissance 2/3 du coefficient d'absorption du fond continu jaune varie linéairement avec le nombre d'onde ν. On peut donc prolonger ce fond continu jusque vers la série verte (*fig.* 1). La formule admise n'est d'ailleurs qu'approximative.

Par ailleurs, ce spectre continu doit se raccorder à celui que l'on observe au delà de la série verte, du côté des grands nombres d'onde. La théorie ne donnant aucune indication quant au raccord de ces deux spectres, nous avons raccordé à l'estime selon deux tracés extrêmes (I) et (II). Nous avons ensuite soustrait cette absorption continue (I) et (II) de l'absorption totale et obtenu ainsi deux tracés de l'absorption dans les raies (*fig.* 2).

La méthode de Krawetz nous a permis d'évaluer les facteurs d'intensité d'oscillateur par cellule élémentaire des raies de la série verte à partir de l'intégrale $S = \int K \, d\nu$ de la courbe d'absorption de chaque raie étudiée :

$$f_{\text{exp}}^{\text{cellule élémentaire}} = 2{,}45 \, . \, 10^{-10} \, S.$$

Nous avons pu évaluer les facteurs f pour les tracés (I) et (II) (tableau I). On constate que seule la raie $n = 2$ donne, pour les deux tracés des résultats concordants ; pour les raies de nombre quantique $n > 2$, on obtient uniquement un ordre de grandeur. A 4 °K, on a ainsi :

TABLEAU I

FACTEURS D'INTENSITÉ D'OSCILLATEUR PAR CELLULE ÉLÉMENTAIRE DE LA SÉRIE VERTE A 4 °K POUR LES TRACÉS (I) ET (II) DU FOND CONTINU D'ABSORPTION. ÉCHANTILLONS DE DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS.

	$e = 10\ \mu$		$e = 12\ \mu$		$e = 14\ \mu$	
n	$f_{\text{I}}\ 10^5$	$f_{\text{II}}\ 10^5$	$f_{\text{I}}\ 10^5$	$f_{\text{II}}\ 10^5$	$f_{\text{I}}\ 10^5$	$f_{\text{II}}\ 10^5$
2	3	3,1	3,3	3,4	3,1	3,3
3	0,4	0,8	0,43	0,81	0,44	0,82

$$f_{n=2}^{\text{v}} = 3{,}2 \, . \, 10^{-5}$$

$$f_{n=3}^{\text{v}} \simeq 0{,}6 \, . \, 10^{-5}.$$

On remarque que le facteur f de la raie $n = 2$ ne varie pas avec la température, dans la limite de la précision donnée par les deux tracés.

Comparaison des intensités d'oscillateur des raies $n = 2$ des séries jaune et verte. — On peut observer que la raie $n = 2$ de la série verte est plus intense que la raie correspondante de la série jaune. En effet :

$$f_{n=2}^{\text{j}} = 2{,}8 \, . \, 10^{-6}$$

$$f_{n=2}^{\text{v}} = 3{,}2 \, . \, 10^{-5}$$

$$f_{n=2}^{\text{v}} / f_{n=2}^{\text{j}} \simeq 11.$$

Ceci peut s'expliquer par la différence entre les constantes de Rydberg des séries jaune et verte. En effet, la formule théorique du facteur f s'écrit :

$$f = C(\mu/m\varepsilon)^5 \, [(n^2 - 1)/n^5]$$

où μ est la masse excitonique effective, ε la constante diélectrique, m la masse de l'électron, n le nombre quantique des raies et C une constante.

D'autre part, les deux séries peuvent être représentées par une formule hydrogénoïde :

$$\nu = \nu_{\infty} - (R_{\text{exc}}/n^2)$$

et

$$R_{\text{exc}} = R_{\text{H}}(\mu/m\varepsilon^2)$$

où R_{H} est la constante de Rydberg de l'hydrogène, donc :

$$\varepsilon R_{\text{exc}}/R_{\text{H}} = \mu/m\varepsilon.$$

Le facteur f peut alors s'exprimer en fonction de la constante de Rydberg :

$$f = C[\varepsilon R_{\text{exc}}/R_{\text{H}}]^5 \, (n^2 - 1)/n^5.$$

D'après les travaux de Haken [4], la constante diélectrique qui intervient est la constante statique. Elle est donc la même pour les deux séries. Le rapport des facteurs f est donc égal :

$$f_{n=2}^{\text{v}} / f_{n=2}^{\text{j}} \simeq [R_{\text{exc}}^{\text{v}} / R_{\text{exc}}^{\text{j}}]^5 \simeq [1\,214/786]^5 \simeq 9.$$

On obtient ainsi l'ordre de grandeur du rapport des f expérimentaux.

Évaluation du coefficient maximum d'absorption et de la largeur des raies. — Nous indiquons, dans le tableau II, le coefficient maximum d'absorption et la largeur de la raie $n = 2$, aux températures de l'He, l'H_2 et l'N_2 liquides, dans le cas du

TABLEAU II

FACTEUR D'INTENSITÉ D'OSCILLATEUR PAR CELLULE ÉLÉMENTAIRE, COEFFICIENT MAXIMUM D'ABSORPTION ET LARGEUR DE LA RAIE $n = 2$ DE LA SÉRIE VERTE, AUX TEMPÉRATURES DE L'He, L'H_2 ET L'N_2 LIQUIDES, DANS LE CAS DU TRACÉ (II) DU FOND CONTINU

T °K	$f\ 10^5$	$K_{\max}\ 10^2$ cm^{-1}	$\overline{\Delta\nu}_{1/2}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}^{+}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}^{-}$ cm^{-1}	δ
—	—	—	—	—	—	—
4	3,2	8,9	71,5	52	91	0,27
20	3,4	8,5	78	58,5	97,5	0,25
77	3,4	7,9	90	72	108	0,20

tracé (II) du fond continu (*fig.* 3). On remarqueque la raie $n = 2$ est très dissymétrique comme les raies de la série jaune. Pour caractériser cette dissy-

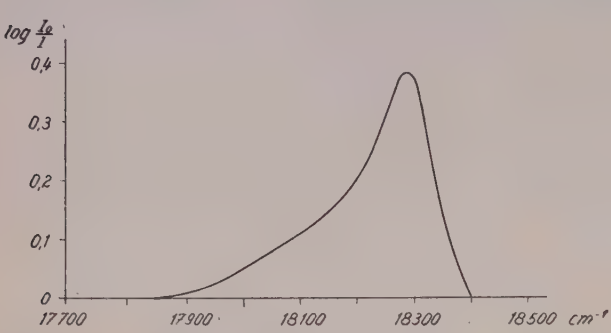


FIG. 3. — Profil de la raie $n = 2$ de la série verte à 4,2 °K (ép. = 10 μ).

métrie, nous avons mesuré, à partir de l'abscisse du maximum de la raie, une demi-largeur vers les grandes valeurs de ν : $\Delta\nu^{+}_{1/2}$ et une demi-largeur vers les petites valeurs de ν : $\Delta\nu^{-}_{1/2}$. Nous avons pris pour paramètre exprimant la dissymétrie, la quantité :

$$\delta = \frac{\Delta\nu^{-}_{1/2} - \Delta\nu^{+}_{1/2}}{\Delta\nu^{-}_{1/2} + \Delta\nu^{+}_{1/2}}.$$

Conclusions. — Cette étude nous a donc permis de déterminer les valeurs expérimentales de l'intensité d'oscillateur des raies de la série verte de Cu_2O. Cette détermination a été faite avec une bonne précision pour la raie $n = 2$; pour la raie $n = 3$, nous n'avons pu donner qu'un ordre de grandeur.

Nous avons pu comparer les facteurs f des raies $n = 2$ de la série jaune et de la série verte et expliquer leur différence par la différence des constantes de Rydberg des deux séries.

Nous avons également indiqué le coefficient maximum et la demi-largeur, à différentes températures, de la raie $n = 2$ et montré la dissymétrie de cette raie.

Manuscrit reçu le 17 décembre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] [2] NIKITINE (S.), GRUN (J. B.) et SIESKIND (M.), *J. Phys. and Chem. of Solids* [1] : 1961, **17**, 292 et [2], (à paraître).

[3] ELLIOTT (R. J.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1384.

[4] HAKEN (H.), Rapport sur l'état actuel des recherches sur l'exciton, Halbleiterprobleme IV, édité par W. Schottky chez Vieweg, 1958.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

CAUSALITÉ ET RELATIONS DE KRAMERS-KRONIG (1)

Par N. G. VAN KAMPEN,
Institut de Physique théorique de l'Université d'Utrecht.

traduit par François LURÇAT
Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille.

Résumé. — A l'aide d'exemples empruntés à diverses branches de la physique (élasticité, théorie des oscillations, optique, etc.) l'auteur montre que les *relations de Kramers-Kronig* (relations entre les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction, ou d'une grandeur analogue) sont une conséquence du *principe de causalité*, selon lequel l'effet ne peut se produire avant la cause. Il montre ensuite comment ce principe peut être appliqué à la microphysique et donne des relations entre les parties réelle et imaginaire des éléments de la matrice S. Il discute la diffusion d'un champ électromagnétique classique et celle de particules de Schrödinger, puis il indique comment ces résultats peuvent être étendus au cas de la diffusion de champs quantifiés.

Abstract — Taking examples in various fields of physics (elasticity, theory of oscillations, optics,...) the author shows that the *Kramers-Kronig relations* between real and imaginary parts of the index of refraction (or analogous quantity) are a consequence of the *principle of causality*, i. e. the principle that the effect cannot take place before the cause. He then shows how this principle can be applied to microscopic physics, giving relations between the real and imaginary parts of the élements of the S matrix. The scattering of (classical) electromagnetic field and of Schrödinger particles are discussed, and the principle of generalization to the scattering of quantum fields is given.

1. **Introduction.** — Quand la lumière se propage dans un milieu, il y a *dispersion* : l'indice de réfraction n varie avec la fréquence ω de la lumière. Une formule qui exprime n en fonction de ω s'appelle une *formule de dispersion*. En 1872 Sellmeier [1] écrivit la formule de dispersion suivante, à partir de l'hypothèse que l'influence du milieu peut être attribuée à différentes sortes de particules élastiquement liées :

$$n(\omega) - 1 = \sum_r \frac{a_r}{\omega_r^2 - \omega^2}.$$

Les ω_r sont les fréquences propres des particules qui entrent en résonance. Au voisinage des fréquences de résonance, cette formule de dispersion n'est plus une bonne approximation. Chaque constante a_r est égale au coefficient d'absorption totale dans la raie de résonance correspondante. Pour les rayons X, les résonances sont trop serrées pour qu'on puisse les considérer séparément ; c'est pourquoi vers 1927 Kramers et Kronig [2] proposèrent presque simultanément de remplacer la formule de Sellmeier par :

$$n(\omega) - 1 = \int_0^\infty \frac{a(\omega_r)}{\omega_r^2 - \omega^2}\,\mathrm{d}\,\omega_r. \tag{1}$$

L'indice de réfraction est donc déterminé dès que la fonction $a(\omega_r)$, c'est-à-dire l'absorption en fonction de la fréquence, est connue. Pour que l'intégrale dans (1) ait un sens, on convient de prendre pour la singularité ω la *valeur principale* (2).

Plus tard il apparut que la relation de Kramers et Kronig (1) est vraie dans des conditions beaucoup plus générales que ce qui précède ne le laisse supposer. Elle est entièrement indépendante de tout modèle particulier pour l'interaction de la lumière avec le milieu, et peut s'obtenir d'un point de vue général de la façon suivante. Supposons qu'un court train d'ondes lumineuses tombe sur un milieu. Pour étudier la propagation à l'intérieur de ce milieu, on doit se représenter le train d'ondes comme formé d'ondes monochromatiques (composantes de Fourier) ; chaque onde monochromatique individuelle, de fréquence ω, se propage avec sa propre vitesse $c/n(\omega)$, et subit un certain affaiblissement, caractérisé par un coefficient d'absorption $a(\omega)$. Ceci modifiera notablement la forme du train d'ondes ; en général il s'étalera quelque peu. Les détails de cette déformation dépendent de la forme précise des fonctions $n(\omega)$ et $a(\omega)$ (donc de la structure du milieu en question), mais il y a une condition à laquelle ils doivent nécessairement satisfaire : *le front ne peut se déplacer avec une vitesse supérieure à c*. On peut alors montrer de façon purement mathématique qu'il est nécessaire et suffisant que la relation (1) soit

(1) Article paru dans *Nederlands Tidschrift voor Natuurkunde*, 1958, 24, 1-14 et 29-42.

(2) C'est-à-dire que l'on enlève d'abord du domaine d'intégration un intervalle $(\omega - \varepsilon, \omega + \varepsilon)$ *symétrique* par rapport à ω, et qu'après intégration on passe à la limite $\varepsilon \to 0$.

vérifiée, pour que cette « *condition de causalité* » soit satisfaite.

Une condition de causalité analogue existe pour toutes sortes de systèmes physiques. Une formation générale et peu précise est : *l'effet ne peut se produire avant la cause.* Pour chaque application, cette formulation doit naturellement être précisée. Ces dernières années, ces conditions, et les relations de Kramers-Kronig qui s'en déduisent, se sont avérées utiles dans des domaines très différents mais surtout pour l'analyse de l'interaction entre les nucléons et les mésons π (3). Comme dans ce dernier cas on peut à peine reconnaître les idées parmi les calculs compliqués, je montrerai ici sur des exemples simples comment on parvient aux relations de Kramers et Kronig. Au paragraphe 2, à l'aide d'un exemple tiré de la théorie de l'élasticité, on montrera le lien mathématique entre la causalité et relations de Kramers et Kronig. Au paragraphe 3 on énumèrera un certain nombre d'applications et d'extensions à d'autres domaines. Le paragraphe 4 est consacré à la propagation de la lumière dans un milieu, berceau des relations de Kramers et Kronig. Les résultats seront utilisés au paragraphe 5 pour obtenir des renseignements sur la diffusion de la lumière par les centres diffuseurs individuels du milieu diffusant. Au paragraphe 6 on étudiera cette diffusion individuelle à l'aide d'une autre méthode, qui au paragraphe 7 sera appliquée à la diffusion des particules par les noyaux. Au paragraphe 8 on étudiera, de façon quelque peu sommaire, la formulation de la condition de causalité en théorie des champs, et son application à la physique des mésons.

2. **Exemple tiré de la théorie de l'élasticité.** — Supposons qu'un barreau, sous l'action d'une force appliquée $X(t)$, subisse un allongement $x(t)$. Supposons en outre qu'il se produise une hystérésis élastique, c'est-à-dire que $x(t)$ dépende non seulement de $X(t)$ mais encore de « l'histoire antérieure » donc des valeurs $X(t')$ de la force aux instants antérieurs ($t' < t$). Dans le cas de petits allongements, cette relation est encore linéaire, en sorte qu'elle est de la forme [3]

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t')\, X(t')\, \mathrm{d}t' = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)\, X(t-\tau)\, \mathrm{d}\tau. \tag{2}$$

On a naturellement

$$G(\tau) = 0 \quad \text{pour} \quad \tau < 0. \tag{3}$$

C'est dans ce cas particulier la condition de causalité.

La forme triviale que prend ici la condition de causalité est due, non pas tant à la simplicité de l'exemple choisi, mais au fait que la cause $X(t)$ et l'effet $x(t)$ sont exprimés en fonction du temps. En général cependant il sera préférable de décrire les phénomènes à l'aide des fréquences, car la relation entre x et X sera plus simple.

C'est-à-dire qu'au lieu de $G(t)$, $X(t)$, $x(t)$ on introduira leurs transformées de Fourier $\widehat{G}(\omega)$, $\widehat{X}(\omega)$, $\widehat{x}(\omega)$ définies par exemple par :

$$\widehat{G}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)\, e^{i\omega t}\, \mathrm{d}t. \tag{4}$$

On obtient alors au lieu de l' « équation de mouvement » (2)

$$\widehat{x}(\omega) = \widehat{G}(\omega)\, \widehat{X}(\omega). \tag{5}$$

La fonction complexe $\widehat{G}(\omega)$ décrit les propriétés élastiques de la tige, de la manière suivante : si on applique à la tige une force périodique de fréquence ω, il s'établit une oscillation, dont l'amplitude est donnée par $|\widehat{G}(\omega)|$ et la différence de phase par rapport à la force, par l'argument de $\widehat{G}(\omega)$. Le travail produit par

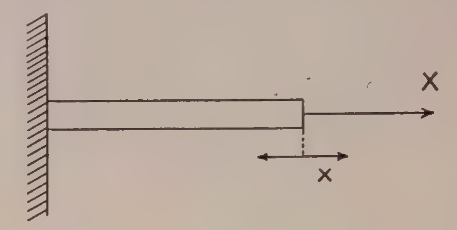


Fig. 1. — Tige viscoélastique.

la force dans l'unité de temps est égal au carré de l'amplitude de la force, multiplié par un « coefficient d'absorption »,

$$\omega Im[\widehat{G}(\omega)]. \tag{6}$$

Im désigne la partie imaginaire. La partie réelle $Re[\widehat{G}(\omega)]$ n'a en général pas de signification directe ; mais lorsque l'énergie absorbée, et par conséquent la différence de phase, sont faibles, on a

$$\mathbf{Re}[\widehat{G}(\omega)] \sim |\widehat{G}(\omega)|$$

donc la partie réelle mesure l'élasticité (à la fréquence ω).

La transformation de Fourier a sans doute permis de mettre l'équation de mouvement sous la forme simple (5), mais la condition de causalité ne peut plus s'écrire aussi simplement que (3). Comment peut-on exprimer, à l'aide de $\widehat{G}(\omega)$, que $G(t)$ n'est pas une fonction quelconque dans l'intervalle ($-\infty$ $+\infty$) mais qu'elle doit vérifier la condition (3) ? Il y a là une question purement mathématique, à laquelle répond le théorème 95 du livre de Titchmarsh sur les intégrales de Fourier [4]. Avant de formuler exactement ce théorème, donnons d'abord une démonstration sommaire :

La première étape de la démonstration consiste à remplacer dans (4) la variable réelle ω par un nombre complexe $w = u + iv$. Cela est sûrement légitime pour $v > 0$, car alors l'intégrant est multiplié par le facteur exp ($-vt$), ce qui ne peut qu'améliorer la convergence de l'intégrale pour $t \to +\infty$. Évidemment pour $t \to -\infty$ ce facteur serait en général désastreux, mais grâce à (3) il ne fera pas de tort. On peut donc en posant

$$\widehat{G}(w) = \int_{0}^{\infty} G(t)\, e^{iwt}\, \mathrm{d}t \tag{7}$$

étendre la définition de $\widehat{G}$ à la moitié supérieure du

(3) Dans ce domaine on parle habituellement de « relation de dispersion », ce qui crée souvent une confusion avec la notion définie ci-dessus de « formule de dispersion ». Ici j'utilise toujours les mots « relations de Kramers-et Kronig ».

plan complexe. Comme (7) converge uniformément, elle définit une fonction analytique sans singularités (« holomorphe »). Donc : *par suite de la condition de causalité* (3), $\widehat{G}(\omega)$ *possède un prolongement holomorphe dans la moitié supérieur du plan complexe.* En outre, on peut voir facilement que (7) tend vers zéro lorsque $v \to \infty$.

Comme *deuxième étape* nous choisissons un chemin d'intégration fermé, comprenant l'intervalle $(-R, +R)$ sur l'axe réel et un demi-cercle de rayon R dans le demi-plan complexe supérieur. La théorie de Cauchy donne pour tout point w situé à l'intérieur du contour :

$$\widehat{G}(w) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-R}^{+R} \frac{\widehat{G}(\omega)}{\omega - w}\,\mathrm{d}\omega + \frac{1}{2\pi i}\int_{\text{(demi-cerle)}}.$$

Si on passe à la limite $R \to \infty$, le second terme s'annule, et l'on obtient

$$\widehat{G}(w) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\widehat{G}(\omega)}{\omega - w}\,\mathrm{d}\omega. \tag{8}$$

Réciproquement cette formule implique que $\widehat{G}(w)$

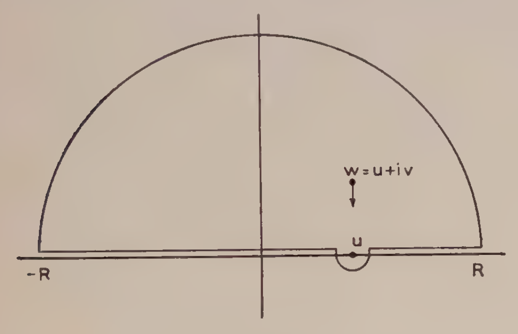


Fig. 2. — Le plan complexe w.

est holomorphe dans le demi-plan supérieur et nulle à l'infini.

Comme *troisième étape* nous mettrons (8) sous une forme utilisable pratiquement. Pour cela faisons tendre $w = u + iv$ vers une valeur réelle, c'est-à-dire $v \to +0$. L'intégrant acquiert alors une singularité pour $\omega = u$, et le chemin d'intégration doit passer en dessous de ce point. On obtient donc la moitié du résidu en ce point, plus l'intégrale sur le reste de l'axe réel qui est une valeur principale. Le résultat est :

$$\widehat{G}(u) = \frac{1}{2\pi i}\,\pi i\,\widehat{G}(u) + \frac{1}{2\pi i}\,P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\widehat{G}(\omega)}{\omega - u}\,\mathrm{d}\omega,$$

où P signifie que pour la singularité il faut prendre la valeur principale. En séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient

$$Re[\widehat{G}(u)] = \frac{1}{\pi}\,P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im[\widehat{G}(\omega)]}{\omega - u}\,\mathrm{d}\omega \tag{9a}$$

$$Im[\widehat{G}(u)] = -\frac{1}{\pi}\,P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Re[\widehat{G}(\omega)]}{\omega - u}\,\mathrm{d}\omega. \tag{9b}$$

Ces relations ne concernent que les valeurs prises par $\widehat{G}$ sur l'axe réel, et relient par conséquent des grandeurs physiquement mesurables. D'après notre démonstration, elles constituent des conditions nécessaires pour qu'il existe un prolongement holomorphe de $\widehat{G}(\omega)$, qui satisfasse à (8). Réciproquement, on peut montrer que chacune des relations (9*a*), (9*b*) est aussi une condition suffisante.

Le résultat peut être résumé dans le :

Théorème principal. — Les quatre énoncés suivants relatifs à une fonction $\widehat{G}(\omega)$ sont des formulations de la même propriété :

(i) La transformée de Fourier de $\widehat{G}(\omega)$ vérifie (3).

(ii) $\widehat{G}(\omega)$ possède un prolongement holomorphe dans la moitié supérieure du plan complexe, qui vérifie (8).

(iii) Les parties réelle et imaginaire de $\widehat{G}(\omega)$ sont liées par (9*a*).

(iv) Les parties réelle et imaginaire sont liées par (9*b*).

La moitié supérieure du plan complexe de la variable w sera par la suite notée I_+.

La relation (9) est appelée transformation de Hilbert: les fonctions $Re[\widehat{G}(\omega)]$ et $Im[\widehat{G}(\omega)]$ sont chacune la transformée de Hilbert de l'autre. On appelle aussi (9) formules de Plemelj [5]. En physique on les nomme relations de Kramers-Kronig. On utilise en particulier (9*a*) sous la forme :

$$Re[\widehat{G}(u)] = \frac{2}{\pi}\,P\int_{0}^{\infty} \frac{\omega Im[\widehat{G}(\omega)]}{\omega^2 - u^2}\,\mathrm{d}\omega \tag{10}$$

(qui résulte de (9*a*) parce que $\widehat{G}(-\omega) = \widehat{G}(\omega)$). Cette relation exprime l'élasticité en fonction du coefficient d'absorption (6). Pour les applications pratiques c'est (10) qui est utile, mais en théorie, il vaut mieux utiliser (9).

Nous n'avons jusqu'ici — comme c'est l'usage en physique — prêté aucune attention aux propriétés mathématiques que doit posséder la fonction $G(t)$, et en particulier à son comportement pour $t \to \infty$. Pour que le théorème principal soit valable, il faut que $G(t)$ soit de carré sommable c'est-à-dire que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |G(t)|^2\,\mathrm{d}t \quad \text{existe et soit finie.} \tag{11}$$

Ceci garantit l'existence des intégrales utilisées, et des transformées de Fourier [4]. L'étude des exemples suivants (paragraphes 4, 6, 7) montrera que cette condition est souvent physiquement acceptable, car elle exprime le fait que l'énergie totale doit être finie. Dans l'exemple qui précède, cependant, l'intégrale (11) n'a aucune signification physique, et la condition n'est donc pas naturelle. Elle n'est d'ailleurs pas vérifiée dans le cas le plus simple ($x(t) = \text{cste} \times X(t)$). Sans doute il n'est pas difficile de généraliser la démonstration de façon à ce qu'elle comprenne aussi ce cas là ; mais on ne peut pas être sûr de ne pas rencontrer de nouvelles exceptions. La seule solution satisfaisante est d'adapter la démonstration de telle façon qu'on n'impose à $G(t)$ aucune autre condition que celles qui résultent de sa signification physique. Mais pour l'exemple considéré on n'a pas encore réussi à faire cela.

Une autre propriété de la fonction $\widehat{G}(\omega)$ doit encore être mentionnée, car elle est indispensable pour un traitement mathématique rigoureux. Du fait que $w\,\widehat{G}(w)$ est holomorphe dans I_+ et que $Im[\omega\,\widehat{G}(\omega)] > 0$ sur l'axe réel (à cause de sa signification physique de coefficient d'absorption), il résulte que $Im[w\,\widehat{G}(w)] > 0$ dans tout I_+. $w\,\widehat{G}(w)$ appartient donc à la classe des fonctions « quasi-bornées » (et même à celle des fonctions « imaginaires positives »),

dont on connaît beaucoup de propriétés mathématiques [6]. Le fait que l'énergie dissipée soit positive résulte d'autre part de la thermodynamique, donc de la mécanique statistique. Nous rencontrerons d'autres exemples montrant le lien étroit de la causalité avec les considérations statistiques (cf. § 9).

3. **Autres applications.** — Bien que l'exemple traité au paragraphe 2 soit très élémentaire il contient les traits essentiels que l'on retrouve dans chaque application de la condition de causalité. On peut les formuler ainsi. On donne d'abord une « cause » et un « effet », et la relation entre eux écrite sous forme générale (cf. (2)). La condition de causalité dit alors que cette relation doit être telle que l'effet ne peut être influencé par le comportement de la cause aux temps ultérieurs. Tant que la cause et l'effet sont écrits comme des fonctions de t, la formulation de la condition sera la plupart du temps triviale (pas dans tous les cas cependant) (cf. (3)). Mais lorsqu'on passe aux transformées de Fourier, c'est-à-dire lorsqu'on introduit la fréquence comme variable indépendante, la condition devient moins simple. Elle prend alors la forme d'une proposition relative aux propriétés analytiques de la « réponse » ou « admittance » pour des fréquences complexes. En dernière analyse cette proposition peut être exprimée comme une relation à laquelle doit satisfaire l'admittance pour des fréquences réelles. Cette relation exprime la partie réelle de l'admittance comme une intégrale portant sur la partie imaginaire ou inversement : ce sont les relations de Kramers et Kronig (9), resp. (10). Pour choisir les grandeurs qui seront considérées comme cause et comme effet, et pour écrire la relation générale entre ces grandeurs, il suffit de connaître les propriétés physique du système considéré ; de même que pour choisir la forme de la condition de causalité dans la représentation en fonction du temps. Mais la traduction de cette condition dans la représentation en fonction des fréquences, et la démonstration des relations de Kramers et Kronig sont de pures mathématiques, et sont à leur place dans un traité sur les intégrales de Fourier.

Cette recette est applicable à tout système linéaire qui peut être étudié à l'aide de la notion de fréquence. Un exemple mécanique simple est *l'oscillateur amorti* auquel on applique la force $X(t)$. L'élongation x vérifie l'équation suivante (masse $= 1$, fréquence propre ω_r, amortissement γ) :

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_r^2\, x = X(t) \tag{12}$$

la méthode habituelle donne la solution :

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\sin \omega_r'(t - t')}{\omega_r'}\, e^{-\gamma(t-t')}\, X(t')\, dt'$$

où $\omega_r' = \sqrt{\omega_r^2 - \gamma^2} \sim \omega_r$. Ceci est la relation (2) avec un $G(t)$ qui peut dans ce cas être donné explicitement. On en déduit [1] :

$$\widehat{G}(w) = \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega_r \tau}{\omega_r}\, e^{-\gamma\tau}\, e^{i\omega\tau}\, d\tau = \frac{1}{\omega_r^2 - (w + i\gamma)^2}. \tag{13}$$

[1] On peut aussi trouver ce résultat plus directement en prenant dans (12) une force périodique $X(t) = A \cos \omega t$ et en cherchant la solution stationnaire correspondante. L'existence de cette méthode plus directe est une des raisons pour lesquelles le langage des fréquences est si souvent utilisé, en mécanique classique comme en mécanique quantique. Une autre raison est qu'en pratique les phénomènes rapidement variables se présentent presque toujours sous forme d'oscillations stationnaires.

Il est manifeste que $\widehat{G}(w)$ est holomorphe dans le demi-plan supérieur, et tend vers 0 à l'infini. On peut aussi vérifier que les relations (9) sont satisfaites. De plus $\widehat{G}(w)$ a deux pôles en dessous de l'axe réel, aux points $\pm\ \omega_r - i\gamma$. Ces pôles expriment l'existence d'une résonance de fréquence ω_r et de largeur à mi-hauteur 2γ. La figure 3 représente la variation de $Re[\widehat{G}(\omega)]$, $Im[\widehat{G}(\omega)]$ et $|G(\omega)|$ au voisinage de ω_r.

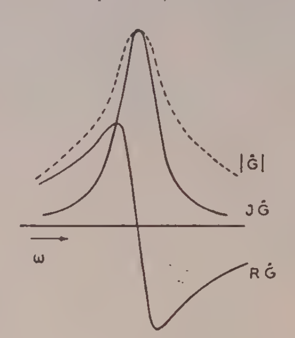


Fig. 3. — L'admittance $\widehat{G}(\omega)$ au voisinage de la résonance.

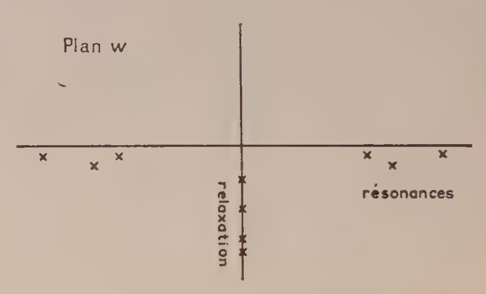


Fig. 4. — Les pôles de la fonction $G(w)$.

D'une façon générale, on peut dire que : *un pôle de l'admittance en dessous de l'axe réel représente une résonance ; la partie réelle du pôle est (approximativement) la fréquence de résonance, la partie imaginaire est la largeur de la courbe de résonance.*

Un autre exemple est fourni par la *polarisation diélectrique.* Ici le champ électrique appliqué joue le rôle de la force X ; tandis que la polarisation est l'effet. La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ $\left(\text{ou plutôt } \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi}\right)$ est l'admittance $\widehat{G}(\omega)$. Elle doit donc être holomorphe dans le demi-plan complexe supérieur de la variable w, et les parties réelle et imaginaire doivent vérifier la relation (10) [7]. Un exemple important dans le cas présent est donné par la fonction :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = a(1 + i\omega\tau)^{-1}.$$

Elle représente la relaxation diélectrique avec le temps de relaxation τ, comme l'a montré Debye [8]. D'une façon générale : *un pôle sur la partie négative de*

l'axe imaginaire représente un phénomène de relaxation ; la distance à l'axe réel est l'inverse du temps de relaxation. La fonction citée, appelée fonction de Debye, a à peu près la même allure que les courbes de résonance de la figure 3, sauf que les parties réelle et imaginaire sont inversées.

L'application de la condition de causalité à la *susceptibilité magnétique* [1] $\chi = \chi' + i\chi''$ est entièrement analogue. La relation de Kramers et Kronig s'écrit alors [9] (les relations de Kramers et Kronig contenant toujours une valeur principale, nous omettons désormais le signe P) :

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'\chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,d\omega' + \chi(\infty).$$

On a ajouté la constante $\chi(\infty)$ car χ n'est pas nécessairement nulle pour les hautes fréquences ω. Il peut y avoir des phénomènes de résonance et de relaxation [10]. Pour concrétiser les relations de Kramers et Kronig, on peut faire apparaître les courbes représentant χ' et χ'' directement sur un oscillographe [11]. D'ailleurs, dans ces applications on n'utilise pas toujours les relations sous forme explicite, mais on les sous-entend dans la mesure ou on n'admet pour $\chi' + i\chi''$ que des fonctions analytiques de ω qui soient holomorphes dans I_+.

On obtient une généralisation des relations de Kramers et Kronig en considérant un corps élastique auquel sont appliquées n forces $X_1\, X_2 \ldots X_n$. Soient $x_1\, x_2 \ldots x_n$ les déplacements des points d'application : l'admittance sera une matrice $n \times n$, $\widehat{G}_{\alpha\beta}(\omega)$, qui vérifie les relations de Kramers et Kronig [2]. Les relations de Kramers et Kronig pour des fonctions matricielles interviennent souvent aussi dans d'autres cas ; en outre, on peut tenir compte des effets thermiques en ajoutant des variables X_0 (température) et x_0 (qualité de chaleur fournie) [12].

Un cas important est celui des *réseaux électriques* [13]. La tension appliquée à un « dipôle » est considérée comme la cause, le courant comme l'effet. L'admittance $1/Z(\omega)$ possède donc les propriétés qui ont été démontrées plus haut pour $\widehat{G}(\omega)$. On peut démontrer des propriétés analogues pour les quadripôles et les réseaux plus compliqués (pour lesquels l'admittance est une matrice). Ces propriétés analytiques de la matrice admittance ont d'ailleurs été déjà démontrées d'une autre façon, en particulier par Foster [14] [3].

(1) Pour être en accord avec la mécanique quantique nous avons pris pour facteur de temps $\exp(-i\omega t)$ et non $\exp(i\omega t)$. C'est pourquoi nos définitions des qualités complexes ε et χ s'écartent des définitions usuelles $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, resp $\chi = \chi' - i\chi''$. Il en résulte aussi que les moitiés supérieure et inférieure du plan complexe sont interverties ; mais les relations de Kramers et Kronig ne sont pas modifiées (puisqu'elles ne contiennent que des grandeurs réelles).

(2) Et qui de plus est symétrique par suite des relations d'Onsager.

(3) La démonstration de celui-ci repose sur le fait que tout réseau peut être décomposé en éléments d'ont l'impédance est de la forme $R - i\omega L - 1/i\omega C$. La propriété de la partie imaginaire mentionnée à la fin du précédent paragraphe joue ici un rôle indispensable. On admet généralement aussi la possibilité d'éléments sans résistance ohmique (ou plutôt de résistance négligeable). Dans ce cas, certains pôles, qui autrement se trouveraient en dessous de l'axe réel, peuvent être situés sur cet axe.

La raison pour laquelle on étudie ces propriétés générales de l'admittance en théorie des réseaux est qu'elles permettent de répondre à la question : quelles sont les fonctions admittances, données *a priori*, qui peuvent être réalisées à l'aide d'éléments convenablement choisis ?

Considérons maintenant un exemple élémentaire : la diffraction de la lumière par un *réseau*. Supposons que tombe sur le réseau une courte impulsion lumineuse, c'est-à-dire une superposition d'ondes planes avec des amplitudes et des phases telles qu'elles forment un « paquet d'ondes » limité dans l'espace, par exemple une fonction δ. Le spectroscopiste qui observe sous un angle θ reçoit une seule composante de Fourier, donc une onde sinusoïdale, qui est par définition infinie. Ceci est manifestement en contradiction flagrante avec la causalité.

Pour résoudre ce paradoxe, il faut remarquer que la lumière reçue dans la direction θ n'est pas strictement monochromatique, mais occupe une bande de fréquences de largeur $\Delta\nu = c(B \sin\theta)^{-1}$ où B est la largeur du réseau [15]. Le paquet d'ondes émis dans cette direction n'a donc pas de raison d'être infiniment long ; on peut voir facilement que sa longueur n'est pas inférieure à $B \sin\theta$. Mais un tel élargissement d'un paquet d'ondes incident en fonction δ n'a rien de

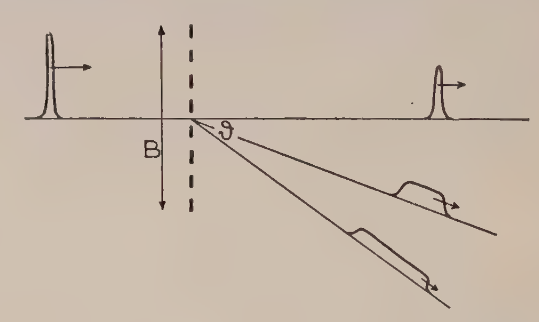


FIG. 5. — L'étalement d'un paquet d'ondes à la traversée d'un réseau.

paradoxal ; sa longueur est précisément la différence des chemins parcourus par la lumière qui atteint l'œil via le trait supérieur du réseau, et par celle qui est passée par le trait inférieur. D'une façon générale on peut voir ainsi que dans un interféromètre de pouvoir de résolution $\Delta\nu$ il doit y avoir une différence de marche d'au moins $c/\Delta\nu$. On peut comparer ce résultat à la relation d'incertitude de la mécanique quantique.

4. **Propagation de la lumière dans un milieu.** — Considérons une plaque formée d'un milieu diélectrique d'épaisseur D. Un paquet d'ondes électromagnétiques arrive de la gauche et tombe sur la plaque sous incidence normale. Chaque composante de Fourier subit en traversant le milieu un affaiblissement dû à l'absorption, et un déphasage correspondant au chemin optique parcouru dans le milieu. Par suite, l'amplitude de chaque onde monochromatique sera, après son passage dans la matière, multipliée par les facteurs $\exp(-\alpha D/2)$ et $\exp(i\omega n D/c)$, où $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption et $n(\omega)$ l'indice de réfraction. Ces

grandeurs peuvent être groupées en un nombre d'ondes complexe

$$\varkappa(\omega) = \omega n(\omega)/c + \frac{1}{2} i\alpha(\omega) = \omega \mathrm{N}(\omega)/c$$

où $\mathrm{N}(\omega) = n(\omega) + i(c/2\omega)\,\alpha(\omega)$ est l'indice de réfraction complexe usuel. Si on écrit pour le champ électrique incident sur la face gauche de la plaque

$$E_{\text{in}}(t) = \int \widehat{E}_{\text{in}}(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega$$

on a pour le champ sur la face droite

$$\widehat{E}_{\text{out}}(\omega) = e^{i\varkappa(\omega)D}\, \widehat{E}_{\text{in}}(\omega). \qquad (14)$$

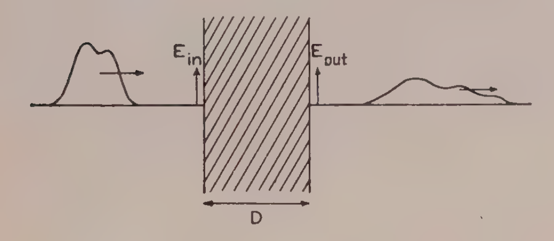


Fig. 6. — Déformation d'un paquet d'ondes au passage dans un milieu.

La condition de causalité exige alors que $\exp(i\varkappa(\omega)D)$ possède un prolongement analytique dans I_+. Ceci conduit à la relation de Kramers et Kronig mentionnée au paragraphe 1 :

$$n(\omega) - 1 = \frac{c}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega'. \qquad (15)$$

La démonstration est la suivante [16]. On doit donc exiger que, si $E_{\text{in}}(t) = 0$ pour $t < 0$, $E_{\text{out}}(t) = 0$ pour $t < D/C$. Donc : si $\widehat{E}_{\text{in}}(\omega)$ est holomorphe dans I_+,

$$\widehat{E}_{\text{out}}(\omega) \exp(-i\omega D/C)$$

doit l'être également. Donc $\exp\left\{(i\varkappa(\omega) - i\omega/c)D\right\}$ doit être holomorphe dans I_+. Il n'en résulte pas encore que $\varkappa(\omega) - \omega/c$ doive être holomorphe, car les zéros de

$$\exp\left\{(i\varkappa(\omega) - i\omega/c)D\right\}$$

devraient conduire à des singularités logarithmique de $\varkappa(\omega)$. Mais ceci est exclu, car D est arbitraire. De plus $\varkappa(\omega) - \omega/c$ elle même n'est pas nulle à l'infini ; il faut diviser par ω pour obtenir une fonction nulle à l'infini. Pour cette dernière fonction, les formules de Plemelj sont valables, d'où résulte l'équation (15). Il faut encore remarquer que $\int |E_{\text{in}}(\omega)|^2\, d\omega$ représente l'énergie totale du paquet d'ondes incident, que l'on peut supposer finie ; la théorie de la transformation de Hilbert peut donc s'appliquer ici de façon tout à fait rigoureuse.

La relation obtenue est satisfaite en particulier par les formules de dispersion connues. Lorentz obtenait par sa théorie des électrons [17]

$$\mathrm{N}(\omega) - 1 = \sum_r N_r \frac{e^2/m}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma\omega_r^2\,\omega}; \quad \gamma = \frac{2e^2}{3mc^3} \qquad (16)$$

(les ω_r sont les différentes fréquences de résonance ; les N_r sont les nombres d'électrons correspondants). Le premier membre contient l'indice de réfraction *complexe* $\mathrm{N}(\omega)$, en sorte que (16) exprime aussi l'indice de réfraction ordinaire $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de grandeurs relatives au milieu. On peut vérifier que ces expressions de $n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ vérifient la relation (15), mais il est plus simple de remarquer que (16) est holomorphe dans I_+ et nulle à l'infini, donc que l'on doit bien avoir (15). Il en résulte que dans un tel milieu aucun paquet d'ondes ne peut se propager à une vitesse supérieure à c. Ceci a été vérifié explicitement autrefois par Sommerfeld et Brillouin [18] pour résoudre le paradoxe suivant. Au voisinage de ω_r, l'indice de réfraction n est une fonction décroissante de ω (dispersion anomale), et peut même être inférieur à 1 ; la vitesse de propagation c/n devrait être supérieure à c, en contradiction avec la théorie de la relativité. Un traitement approximatif du problème montre que la plus grande partie du paquet d'ondes se propage en effet avec la vitesse c/n ; mais précisément cette approximation n'est plus valable dans le domaine ou $\mathrm{N}(\omega)$ est rapidement variable. En même temps il apparut que le front d'un paquet d'ondes, dans un milieu pour lequel est vérifiée la relation (16), ne peut jamais se déplacer à une vitesse supérieure à c, ce qui est évident pour nous aujourd'hui.

Une particularité intéressante est que la théorie de Lorentz ne donne pas en fait un terme d'amortissement $-i\gamma\omega_r^2\,\omega$, mais $-i\gamma\omega^3$. Pour toutes les valeurs raisonnables de ω, cela revient au même, mais en toute rigueur il en résulte que chaque dénominateur dans (16) possède un troisième zéro, voisin de $\omega = i/\gamma$, donc dans I_+. Par suite la propagation de la lumière dans un milieu d'électrons de Lorentz n'est pas strictement causale, mais il apparaît un « précurseur » qui est en avance d'une longueur égale au rayon de l'électron. Heureusement pour Sommerfeld et Brillouin, ils utilisaient la formule approchée (16) !

Un tel pôle acausal apparaît aussi pour un électron de Lorentz libre ; il est lié au fait que l'équation de mouvement de Lorentz possède une solution anormale pour laquelle (indépendamment d'une éventuelle force appliquée) la vitesse de l'électron croît exponentiellement comme $\exp(t/\gamma)$ (solution « auto-accélérée »). Lorentz ne s'inquiétait pas de cela parce qu'il considérait le terme d'amortissement simplement comme une approximation, valable seulement pour $|\omega| \ll 1/\gamma$. Cependant Dirac [20] montra que les mêmes difficultés se produisent dans la théorie relativiste rigoureuse des particules chargées, et qu'elles sont fondamentalement liées à l'électrodynamique de Maxwell-Lorentz. En ce qui concerne la mécanique quantique, on crut longtemps qu'il ne peut y apparaître de telles solutions. Celà parce que l'effet de l'interaction entre la particule et le champ ne peut être calculé qu'en faisant un développement en série de puissances de la charge e ; il est clair qu'ainsi on ne peut trouver une solution où γ figure au dénominateur [21]. Cependant dans un modèle simplifié qui peut être traité exactement, il apparut qu'il existe un analogue quantique de la solution anomale [22]. Pauli trouva alors une anomalie analogue dans le modèle simplifié de Lee pour la théorie mésonique [23] ; on soupçonne que cette anomalie est liée aux difficultés fondamentales de la théorie des champs et c'est pourquoi les « solutions fantômes » correspondantes sont venues au centre de l'intérêt. Il est remarquable que Delsarte avait trouvé des solutions anormales de ce genre dans un cas très élémentaire, celui du calcul du champ électromagnétique dans deux milieux contigus qui possèdent des constantes diélectriques et des perméabilités différentes, mais indépendantes de ω [24].

La formule de dispersion de Sellmeier peut s'obtenir à partir de (16) comme approximation, en négligeant le terme d'amortissement au dénominateur. Mais alors les pôles qui se trouvaient dans la moitié inférieure du plan complexe viennent sur l'axe réel, et par suite la formule de Sellmeier ne vérifie pas les relations de Kramers et Kronig (15) (bien qu'elle ait amené à la découverte de ces relations ([1])). La formule de dispersion quantique de Kramers-Heisenberg ne vérifie pas non plus (15), parce qu'elle est également en défaut dans les régions de résonance. Mais si on introduit — avec Weisskopf et Wigner — des termes d'amortissement convenables dans les dénominateurs de résonance, alors (15) est satisfaite [25, 26].

Le mouvement des électrons dans un cristal peut être traité d'une façon analogue. Si une onde électronique « monochromatique » d'énergie E tombe normalement sur le cristal, elle se propage à l'intérieur du cristal comme une onde de Bloch $u_k(x) \exp \{ ikx - iE(k)\, t \}$, où k est un paramètre et $u_k(x)$ une fonction périodique de même période que le réseau. La fonction $E(k)$, dont la forme exacte est déterminée par les propriétés du cristal, à l'allure générale indiquée par la figure 7 [27]. La relation

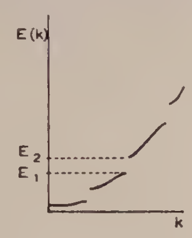


FIG. 7. — La formule de dispersion pour les électrons dans un réseau.

entre l'onde incidente et l'onde qui sort par l'autre face du milieu sera donnée, exactement comme dans (14), par le facteur $\exp\,(ik(E)\,D)$. La causalité laisse prévoir que $k(E)$ possède un prolongement holomorphe dans la moitié supérieure du plan E. A première vue cela semble impossible : la fonction $k(E)$ est formée de branches séparées par des bandes interdites telles que (E_1, E_2). Mais une étude approfondie montre qu'on a bien le résultat voulu ; dans les bandes interdites k est imaginaire pur, et ces valeurs imaginaires, avec les valeurs réelles indiquées sur la figure 7 forment une fonction que l'on peut prolonger. Cette fonction est holomorphe dans I_+ et possède des points de branchement en E_1, E_2, etc... Ceci peut être démontré mathématiquement à partir des propriétés de l'équation de Schrödinger pour les électrons dans un potentiel périodique. Dans ce cas la condition de causalité ne nous apprend rien de nouveau, car nous disposons grâce à l'équation de Schrödinger d'une description beaucoup plus détaillée.

5. **Processus individuels de diffusion.** — On sait que l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption α d'un milieu s'expliquent par la diffusion multiple de la lumière par un grand nombre de centres diffuseurs individuels contenus dans ce milieu. C'est pourquoi la relation (15) peut aussi être interprétée comme une propriété de ces processus de diffusion individuelle. C'est ce point de vue que nous allons développer. La diffusion par un centre diffuseur donné (que nous appellerons dans la suite « noyau ») peut être décrite comme suit. L'onde incidente (dans la direction z) sera représentée, en mettant à part le facteur de temps $\exp\,(-\,i\omega t)$, par $\exp\,(ikz)$, où $k = \omega/c$. L'onde diffusée est, du moins à grande distance, une onde sphérique sortante $(1/r) \exp\,(ikr)$, avec une amplitude f qui dépend de la direction. L'onde est donc asymptotiquement

$$e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\omega, \theta). \tag{17}$$

L' « amplitude de diffusion » $f(\omega, \theta)$ ainsi définie est une fonction de k, et de l'angle θ avec la direction de l'onde incidente. Le module de f est une mesure ([1]) de l'intensité de l'onde diffusée, et l'argument de f est le déphasage dû à la diffusion [28].

La relation entre l'amplitude de diffusion f et les propriétés de l'onde diffusée n'est toutefois valable que pour $\theta \neq 0$; dans la direction en avant, $\theta = 0$, l'interprétation physique de la grandeur complexe f est radicalement différente. En effet, dans cette direction l'interférence entre les deux termes de (17) devient importante, en sorte qu'une séparation entre ondes incidente et diffusée n'a plus de sens. On constate que précisément l'amplitude de diffusion en avant $f(k, 0)$ est liée aux grandeurs $n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ qui expriment les propriétés macroscopiques du milieu ; on a

$$\alpha = N \frac{4\pi}{k} \mathfrak{Im}[f(k, 0)] ; \quad n - 1 = N \frac{2\pi}{k^2} Re[f(k, 0)] \tag{18}$$

N est le nombre de « noyaux » par unité de volume du milieu.

Pour donner une brève démonstration de (18), considérons la situation représentée par la figure 8 : une onde

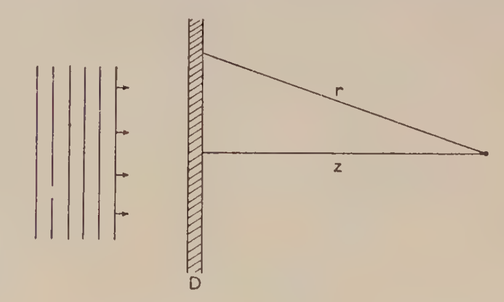


FIG. 8. — Démonstration du théorème optique.

plane monochromatique $\exp\,(ikz)$ tombe normalement sur une couche de matière d'épaisseur très faible D. L'état de l'onde en un point situé à la distance z après la couche est donné par :

$$e^{ikz}\, e^{i(N-1)kD} = e^{ikz} \{ 1 + i(N - 1)\, kD \}.$$

D'autre part il résulte de la superposition de l'onde incidente et de toutes les ondes diffusées individuelles ; comme

([1]) En même temps que Kramers et Kronig, Kallman et Marc (*Ann. Phys.*, 1927, **82**, 585) écrivirent aussi une formule de dispersion pour le cas ou les fréquences de résonance sont réparties de façon continue. Ils partaient également de (16) mais ne négligeaient pas le terme d'amorsement au dénominateur. C'est pourquoi ils ne trouvaient pas les relations de Kramers et Kronig.

([1]) En effet, il est lié à la section efficace différentielle par la relation $d\sigma/d\Omega = |f|^2$.

il y a ND centres diffuseurs par unité de surface, cela donne

$$e^{ikz} + \int r^{-1} e^{ikr} f(k, \theta)\, ND\, d0$$

$$= e^{ikz} + 2\pi\, ND \int_z^\infty e^{ikr} f[k, \arccos(z/r)]\, dr.$$

Comme $kz \gg 1$, le facteur $f[\ \ ]$ varie beaucoup plus lentement que $\exp(ikr)$ donc on peut poser (méthode de la phase stationnaire).

$$e^{ikz} + 2\pi\, NDf(k, 0) \int_z^\infty e^{ikr}$$

$$= e^{ikr}[1 + 2\pi\, NDf(k,0)\, (-ik)^{-1}]. \quad (19)$$

En comparant les deux expressions on trouve :

$$\text{N} - 1 = 2\pi\, k^{-2}\, Nf(k, 0)$$

ce qui est identique à (18).

Bien que les relations (18) soient fréquemment utilisées en liaison avec la condition de causalité, il ne faut pas perdre de vue qu'elles sont d'un caractère tout différent, et n'ont en principe aucun rapport avec cette condition. Cela est apparent si on considère qu'elles ne concernent qu'une seule valeur de ω. La première des deux formules (18) est appelée théorème optique, ou aussi formule de Bohr-Peierls-Placzek [29]. Remarquons en passant que par suite de (19) $|f(k, 0)|/k$ est bornée ; la limite supérieure est $(2\pi\, ND)^{-1}$ où ND (nombre de centres diffuseurs par cm²) doit être choisi de façon à ce que les centres diffuseurs soient sans interaction mutuelle.

La relation (18) nous permet maintenant de formuler la relation (15) comme une propriété du processus de diffusion individuel. On trouve que $f(\omega, 0)$ possède un prolongement holomorphe dans I_+ et que sur l'axe réel la partie réelle est liée à la partie imaginaire par

$$Re[f(k, 0)] = \frac{2\omega^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{Im[f(\omega', 0)]}{\omega'^2 - \omega^2} \frac{d\omega'}{\omega'}. \quad (20)$$

On peut aussi démontrer la relation de Kramers et Kronig (20) sans faire le détour consitant à passer par le milieu, mais en considérant dès le début la diffusion par un noyau. La condition de causalité implique alors qu'en un point situé à une grande distance au delà du noyau, il ne peut arriver aucune onde diffusée avant l'onde incidente. Pour démontrer des relations de Kramers et Kronig analogues à (20), pour les directions autres que la direction en avant, $\theta \neq 0$, la même condition *nécessaire* s'appliquera aux processus de diffusion individuels, bien qu'elle n'ait plus alors de relation avec les propriétés macroscopiques du milieu. Mais il apparaît en même temps que ce n'était pas un hasard si la direction de propagation vers l'avant occupait une place à part.

Pour voir cela, considérons un paquet d'ondes planes qui se propagent dans la direction z et sont diffusées par un noyau (*fig.* 9). Si ce paquet a un front raide qui se propage suivant $z = ct$, un observateur placé à la distance r à droite du noyau ne recevra sûrement aucune onde avant l'instant $t = r/c$. Cependant, pour un observateur dans une autre direction, $\theta \neq 0$, l'instant où le front de l'onde diffusée l'atteindra dépend de la dimension du noyau. La condition de causalité perd ainsi son caractère fondamental, et se dégrade en une propriété de la diffusion par un centre diffuseur de dimension finie. Néanmoins elle est utile aussi sous cette forme, par exemple pour la théorie de la diffusion par les noyaux atomiques, parce que dans ce cas la condition d'une dimension finie est remplie à une très grande approximation.

Supposons qu'on peut considérer le noyau comme une sphère de rayon a ; de sorte que pour $r > a$ les équations du champ libre sont vérifiées (*fig.* 9). Un paquet d'ondes planes tombe sur le noyau ; l'onde totale s'écrit donc

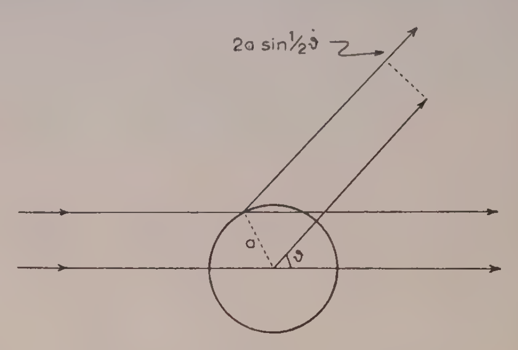


FIG. 9. — Condition de causalité et dimensions du centre diffuseur.

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) \left\{ e^{i\omega(z/c - t)} + r^{-1} e^{i\omega(r/c - t)} f(\omega, \theta) \right\} d\omega.$$

Choisissons pour $A(\omega)$ une fonction qui possède les propriétés cités dans le théorème principal ; le paquet incident d'ondes planes est alors nul pour $z/c - t > 0$, il a donc un front raide qui se propage selon $z = ct$. Un observateur placé à une grande distance r, dans la direction θ ne peut recevoir aucune onde diffusée tant que :

$$t < (r - 2a \sin \theta/2)/c. \quad (21)$$

Donc la quantité

$$r^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega)\, f(\omega, \theta)\, e^{i\omega(r/c - t)}\, d\omega$$

doit être nulle si t vérifie (21), et par suite

$$A(\omega)\, f(\omega)\, \exp\, [2i(\omega/c) \sin \theta/2]$$

doit posséder les propriétés du théorème principal. Il suffit pour cela que $f(\omega, \theta)$ soit holomorphe dans la moitié supérieure du plan complexe ω et que $f(\omega, \theta)$ $\exp\, [2i\omega(a/c) \sin \theta/2]$ soit bornée dans cette région. L'adjonction du facteur exponentiel fait que cette condition est nettement plus faible que celle imposée à $f(\omega, 0)$, parce que le facteur exponentiel décroît lui-même rapidement lorsque la partie imaginaire de ω croît. La relation de Kramers et Kronig est maintenant :

$$Re[f(\omega, \theta)\, e^{2i\omega l(\theta)}]$$

$$= \frac{2\omega^2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)\, \omega'} Im[f(\omega, \theta)\, e^{2i\omega l(\theta)}] \quad (22)$$

ou $l(\theta) = (a/c) \sin (\theta/2)$. La même formule (22) est valable aussi pour des noyaux de forme quelconque, si on choisit convenablement $l(\theta)$. (22) est moins élégante et moins utilisable que (20), mais on peut vérifier

sur l'exemple de la diffraction de la lumière par un réseau (§ 3) qu'il n'est pas possible de supprimer le facteur exponentiel.

Dans ce qui précède on a supposé implicitement que la particule diffusante est fixée dans l'espace, ce qui est une bonne approximation pour un noyau atomique. Si on tient compte du recul du noyau on trouve, d'après un calcul connu pour l'effet Compton, que la lumière diffusée dans la direction θ possède une fréquence ω_1 inférieure à ω, et donnée par :

$$\frac{1}{\omega_1} = \frac{1}{\omega} + \frac{\hbar}{Mc^2}(1 - \cos\theta) \tag{23}$$

ou M est la masse du noyau. L'onde diffusée est donc

$$r^{-1}\int A(\omega)\, f(\omega, \theta)\, e^{i\omega_1(r/c-t)}\, d\omega$$

et c'est elle qui doit être nulle si (21) est vérifié. Donc,

$$A(\omega)\, f(\omega,\theta)\, e^{2i\omega_1 l(\theta)} \quad d\omega/d\omega_1$$

possède *en tant que fonction de* ω_1 les propriétés du théorème principal. Puisque le demi-plan supérieur ω est appliqué par (23) de façon biunivoque sur le demi-plan supérieur ω, nous pouvons conclure à nouveau que $f(\omega, \theta)$ est holomorphe dans I_+. Avant de pouvoir tirer de là une relation de Kramers et Kronig il faut encore examiner l'allure de la fonction pour $\omega \to \infty$ et $\omega_1 \to \infty$. On trouve alors, par exemple pour un diffuseur ponctuel ($l(\theta) \equiv 0$),

$$\frac{\omega + \nu}{\omega} Re[f(\omega, \theta)] = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'^2 + \omega\nu}{\omega'} \frac{Im[f(\omega, \theta)]}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega'$$

ou $1/\nu$ est une abréviation pour le second terme de (23).

6. **Diffuseur de rayon fini à symétrie sphérique.** — Si le noyau diffuseur possède une structure à symétrie sphérique, il est avantageux de décomposer l'onde incidente en ondes multipolaires, parce que dans ce cas chaque onde multipolaire est diffusée séparément, indépendamment de la présence des autres. Pour simplifier nous ne considérerons que la première, l'onde monopolaire ou onde *s*. On peut se la représenter comme une onde sphérique, qui tombe sur le noyau en provenance de toutes les directions, le traverse, puis se propage comme une onde sphérique jusqu'à l'infini. L'influence du noyau se traduit par un déphasage que l'onde subit en traversant le centre. S'il n'y a pas d'absorption, l'amplitude de l'onde sortante est égale à celle de l'onde entrante.

Pour simplifier les formules, nous admettrons que le champ de l'onde est décrit par une fonction complexe $u(r, t)$ qui satisfait en dehors du noyau ($r > a$) à l'équation d'onde

$$\Delta u - \ddot{u} = 0 \tag{24}$$

Ceci est valable en particulier pour le champ électromagnétique, si on fait abstraction de son caractère vectoriel et qu'on pose $c = 1$. En l'absence de diffuseur, l'onde s sera représentée par

$$u(r, t) = r^{-1}\sin\omega r\, e^{-i\omega t} = \frac{i}{2r}\left\{ e^{-i\omega(r+t)} - e^{i\omega(r-t)} \right\}. \tag{25}$$

La fréquence ω est arbitraire, et doit parcourir toutes les valeurs de $-\infty$ à $+\infty$ pour que les solutions (25) forment un système complet. Contrairement au cas de la description par ondes planes, le nombre d'ondes est ici un scalaire qui prend des valeurs négatives ou positives. Le premier terme de (25) représente l'onde sphérique qui arrive avec la vitesse 1 ; le second terme est l'onde sortante. Si maintenant on introduit un noyau diffuseur, l'onde sortante est multipliée par un facteur de phase $e^{2i\eta(\omega)} = S(\omega)$, en sorte que le champ de l'onde est maintenant :

$$u(r, t) = \frac{i}{2r}\left\{ e^{-i\omega r} - S(\omega)\, e^{i\omega r} \right\} e^{-i\omega t}. \tag{26}$$

La relation avec la section efficace est donnée par une formule bien connue [28]

$$\sigma(\omega) = 4\pi\omega^{-2}\sin^2\eta = 2\pi\omega^{-2}(1 - Re\,[S]). \tag{27}$$

Un état de diffusion non stationnaire quelconque, à symétrie sphérique, peut toujours s'écrire comme une superposition de solutions stationnaires (26) :

$$ru(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega)\left\{ e^{-i\omega r} - S(\omega)\, e^{i\omega r} \right\} e^{-i\omega t}\, d\omega \tag{28}$$

$A(\omega)$ est une fonction arbitraire, qui décrit la forme du paquet d'ondes incident. Choisissons encore pour $A(\omega)$ une fonction qui vérifie les conditions du théorème principal. Alors le paquet d'ondes incident est nul pour $r + t < 0$, donc pour $t < -r$. La condition de causalité exige alors que l'onde soit nulle pour $t < r - 2a$. Donc

$$A(\omega)\, S(\omega)\, e^{2i\omega a}$$

doit également satisfaire aux conditions du théorème principal. De là on peut déduire rigoureusement [30] que S est holomorphe dans la moitié supérieure du plan complexe ω, et que dans cette région on a :

$$|S(\omega)\, e^{2i\omega a}| \leqslant 1. \tag{29}$$

De là résulte la relation de Kramers et Kronig

$$Im[S(\omega)\, e^{2i\omega a}] = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{Re[S(\omega')\, e^{2i\omega' a}]}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega'.$$

En particulier on peut en déduire pour un diffuseur ponctuel ($a = 0$) à l'aide de (27) :

$$S(\omega) = 1 - \frac{\omega^2}{2\pi}\sigma(\omega) + \frac{i\omega}{\pi^2}\frac{\omega'^2\sigma(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega.$$

En d'autres termes : dès que σ, donc la partie réelle de S, est connue pour toutes les valeurs de ω, on en déduit S elle même, donc aussi la partie imaginaire. Il est vrai que dans le cas présent ceci ne donne rien de très nouveau, car comme $|S|^2 = 1$, la partie imaginaire est déterminée (au signe près) par la partie réelle ; mais il est souvent important que le signe puisse être aussi déterminé.

Par exemple dans le cas d'une diffusion faible, ce signe permet de déterminer si la force qui produit la diffusion est attractive ou répulsive. Au paragraphe 8 nous verrons un autre exemple emprunté à la physique des mésons.

La détermination du signe n'exige d'ailleurs pas toujours la relation de Kramers et Kronig complète. En effet, de (29) résulte l'inégalité [30], [31]

$$d\eta/d\omega \geqslant -a.$$

Il suit de là que η ne peut pas décroître trop vite lorsque la fréquence croît. Si on fait une estimation raisonnable de a,

et qu'on puisse trouver un domaine de fréquences où $|\eta|$ varie fortement, cette inégalité peut être utilisée pour exclure une des possibilités $\eta = \pm |\eta|$.

Pour la diffusion des particules, on a l'inégalité $d\eta/dk \geqslant -a$, à condition qu'il n'y ait pas d'états liés. Dans le cas ou il y a des états liés, on peut encore écrire une inégalité du même genre, mais dont le second membre contient des termes relatifs aux états liés.

7. Diffusion des particules. — Jusqu'ici nous avons considéré un champ qui obéissait à l'équation d'ondes (24), et dont le nombre d'ondes était par conséquent lié à la fréquence par la formule de dispersion simple $\pm \omega = k$. Pour *des particules obéissant à l'équation de de Schrödinger non relativiste*, on a au contraire $\omega = \hbar k^2/2m$. Le paquet d'ondes (28) doit maintenant être remplacé par

$$r\psi(r, t) = \int_0^\infty A(k) \left\{ e^{-ikr} - S(k)\, e^{ikr} \right\} e^{-i\omega(k)t}\, dk \quad (30)$$

ou *k et $\omega(t)$ prennent seulement des valeurs positives.* Il en résulte qu'on ne peut plus choisir $A(k)$ de façon à ce que le paquet d'ondes incident ait un front raide ; il y a inévitablement un précurseur infiniment long bien que faible. Par suite il y a toujours une petite chance de trouver la particule loin en avant. La condition de causalité ne peut donc plus être formulée de la même façon que jusqu'ici. Il est raisonnable de poser maintenant la condition suivante : *à chaque instant t, la probabilité de trouver une particule sortante n'est pas supérieure à la probabilité que la particule incidente ait atteint le noyau.* Cela revient d'ailleurs simplement à ceci que la probabilité de trouver une particule en dehors du noyau ne peut jamais être supérieure à 1.

En partant de cette condition de causalité, on peut démontrer de façon entièrement rigoureuse [32] que $D(\omega)$ est holomorphe dans I_+, mais peut avoir des singularités pour ω réelle et négative. — En fait on savait déjà, dans le cas où le noyau consiste en un puits de potentiel, que les états liés donnent lieu à des pôles sur l'axe réel négatif. Cependant l'explication que fournit la condition de causalité est d'une part plus générale, car elle ne suppose rien sur le mécanisme de la diffusion ; mais d'autre part elle est moins détaillée, parce que l'existence de singularités autres que les pôles ne peut être exclue.

Grâce au fait que $S(\omega)$ est holomorphe dans I_+, il est encore possible de démontrer des relations entre $Re[S(\omega)]$ et $Im[S(\omega)]$. Mais malheureusement il intervient dans ces relations des intégrales sur l'axe réel tout entier (cf. (9)), alors que seules correspondent à des états diffusion physiquement réalisables les valeurs positives de ω. Pour les valeurs négatives de ω, la fonction $S(\omega)$ est définie par prolongement analytique. Pour utiliser ces relations dans la pratique, on doit obtenir des renseignements d'une autre façon sur l'allure de ce prolongement analytique sur l'axe négatif. Dans tous les cas où $S(\omega)$ a été calculée explicitement, il apparaît que $S(\omega)$ est réelle pour $\omega < 0$. On peut donc exprimer $Re[S(\omega)]$ comme une intégrale portant sur $Im[S(\omega)]$ pour les seules valeurs positives de ω, plus une somme de demi-résidus provenant des pôles sur l'axe ω négatif. Cependant ce résultat ne peut être déduit de la seule condition de causalité.

Pour les particules relativistes également il y a une « région non physique » analogue, celle comprise entre $-mc^2$ et mc^2. Comme ces valeurs de l'énergie n'interviennent pas dans les états stationnaires de diffusion, elles créent premièrement une difficulté pour formuler la condition de causalité, et deuxièment font apparaître un élément indéterminé dans l'application des formules de Plemelj. Cependant là encore on peut soupçonner que $S(\omega)$ est réelle dans ce domaine, en sorte qu'on a seulement à tenir compte des résidus correspondants aux états liés.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que la *diffusion pure*, c'est-à-dire les cas où le noyau reste après la diffusion dans son état initial. On peut aussi étudier les *réactions*, où le noyau réémet une particule différente de la particule incidente (ou la même, mais avec une direction de spin différente). La matrice S est alors une véritable matrice $S_{\alpha\beta}$, où α et β désignent les « voies », c'est-à-dire les différentes possibilités pour l'état initial et final. On n'a pas encore traité ce problème de façon générale. Comme résultat partiel, on peut cependant mentionner que la formule connue de Breit-Wigner, qui donne la section efficace $\sigma_{\alpha\beta}$ au voisinage de la résonance, résulte directement de la condition de causalité.

A ce point nous devons dire quelques mots sur d'autres méthodes pour trouver les propriétés générales de la matrice S. Nous n'aborderons pas les démonstrations qui utilisent des modèles détaillés pour le noyau [33].

Heisenberg [34] tirait des conclusions sur les propriétés analytiques de $S(\omega)$ en partant de l'hypothèse que les états stationnaires de diffusion (30) doivent former pour $t = 0$ un système complet de fonctions de r à *l'extérieur du noyau.* Mais cette démonstration est inexacte ; on peut montrer que pour que le système soit complet il suffit que $S(\omega)$ possède des propriétés beaucoup plus faibles [35].

Wigner et Eisenbud [36] supposent que l'interaction à *l'intérieur du noyau* est représentée par un hamiltonien hermitique, qui possède un système complet de fonctions propres à l'intérieur du noyau. Ils considèrent non seulement la diffusion, mais aussi les réactions. Au lieu de la matrice S, ils préfèrent utiliser la « matrice dérivée » R, qui est liée à S par la relation

$$e^{2ika}\, S = (1 + ikR)/(1 - ikR).$$

Ils trouvent que $R(\omega)$ est une fonction matricielle de la forme :

$$R_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_r \frac{\gamma_\alpha^{(r)}\ \gamma_\beta^{(r)}}{\omega_r - \omega}. \quad (31)$$

Les ω_r sont les fréquences de résonance, et les $\gamma_\alpha^{(r)}$ déterminent les probabilités des différentes voies. Si on retraduit les propriétés analytiques de (31) en propriétés de la matrice S, on trouve les mêmes que celles qui résultent de la condition de causalité, et en plus que S est réelle pour $\omega < 0$ [37].

L'inconvénient de cette approche est que la relation de ω_r et $\gamma_\alpha^{(r)}$ avec les fréquences de résonance et probabilités de transition observées n'est pas stricte, mais dépend encore du choix arbitraire de a. Si on considère, dans l'espace vide, une petite sphère mathématique de rayon a comme un centre diffuseur, on trouvera une matrice R de la forme (31) bien qu'il ne soit pas question ici de résonance.

Schutzer et Tiomno [38] ont essayé de déduire ces mêmes propriétés de la condition de causalité, mais la difficulté mentionnée ci-dessus, pour formuler cette condition pour des particules, leur a échappé.

Enfin Wigner a proposé une nouvelle approche, où il part

également de la condition que la probabilité de trouver la particule en dehors du noyau ne doit pas être supérieure à 1. Cette méthode n'est malheureusement publiée qu'en partie [39].

8. Les relations de Kramers et Kronig en théorie des champs. — Jusqu'ici nous avons toujours formulé la condition de causalité à l'aide des ondes incidente et émergente. Cela est nécessaire, tant qu'on ne veut faire aucune hypothèse spécifique sur l'intérieur du milieu, resp. sur le centre diffuseur. Dans le cas de la lumière, cette méthode conséquente ne donnait lieu à aucune difficulté ; mais dans le cas de particules, le traitement présente des difficultés considérables. On peut le rendre plus aisé en admettant que l'état à l'intérieur de la région où a lieu l'interaction peut lui aussi être décrit à l'aide de grandeurs de champ. Comme condition de causalité, on peut alors exiger : le champ en R au temps t ne dépend pas du champ en R_0 au temps antérieur t_0, si $|\mathrm{R} - \mathrm{R}_0| > c(t - t_0)$.

En théorie des champs, on formule cela ainsi. Supposons que les grandeurs de champ (dans la représentation de Heisenberg) soient décrites par les opérateurs $\varphi_\mu(\mathrm{R}, t)$. Dans le cas du champ électromagnétique, les φ_μ représentent les quatre composantes du potentiel-vecteur ; dans le cas de particules chargées, on prend les composantes du quadrivecteur courant. La condition d'indépendance mentionnée plus haut s'exprime alors par la relation de commutation

$$[\varphi_\mu(\mathrm{R}_0, t_0), \varphi_\nu(\mathrm{R}, t)] = 0 \text{ si } (\mathrm{R} - \mathrm{R}_0)^2 > c^2(t - t_0)^2. \quad (32)$$

Il est clair que (32) n'est pas modifiée par le passage à un autre système de référence.

Cette condition peut aussi s'interpréter autrement. La relation de commutation (32), prise pour $t = t_0$, exprime que $\varphi_\mu(\mathrm{R}, t_0)$ et $\varphi_\nu(\mathrm{R}, t_0)$ commutent tant que $\mathrm{R}_0 \neq \mathrm{R}$. Ceci garantit la possibilité, à un instant t_0, de prendre des valeurs quelconques pour les grandeurs de champ en tous les points de l'espace. La relation (32) pour t_0 exprime que la même possibilité doit exister pour chaque observateur, indépendamment du système de référence ou il se trouve. Selon cette interprétation (32) sera considérée comme une condition pour que les équations de champ possèdent une solution pour des valeurs initiales arbitrairement choisies. De ce point de vue, c'est donc une condition pour la consistance de la théorie. En outre, nous avons supposé implicitement dans ce qui précède que la solution est possible par les méthodes habituelles de la théorie des champs, en particulier le développement en ondes planes. Cela implique qu'aucun terme exponentiellement croissant, du type des solutions anormales citées au paragraphe 4, ne peut figurer dans ce développement. Plus précisément : on suppose que les solutions qui tendent, lorsqu'on « débranche » l'interaction, vers les solutions ondes planes de l'équation de Schrödinger non perturbée, forment un système complet ; par superposition de ces solutions on peut alors obtenir toutes les valeurs des grandeurs de champ au temps t_0 (1).

On ne peut ici qu'indiquer le traitement ultérieur de la condition (32). A l'aide de la théorie des champs on calcule l'amplitude de diffusion en avant et on obtient pour cette amplitude (ou du moins pour une autre grandeur liée avec celle-ci) une expression qui en raison de (32) est holomorphe dans I_+. Il en résulte des relations de Kramers et Kronig qui lient la partie « dispersive » de l'amplitude de diffusion avec la partie « absorptive ». Cette méthode a été développée surtout par Goldberger [40], et appliquée pour la première fois à la diffusion des rayons γ par les noyaux. Ces deux dernières années, c'est surtout l'application à la diffusion des mésons π par les protons qui a attiré l'attention [41]. Jusque vers 250 MeV, le processus de diffusion peut être décrit à l'aide d'ondes s et p. Les déphasages correspondants sont notés α_1, α_3, et $\alpha_{11}, \alpha_{13}, \alpha_{31}, \alpha_{33}$. α_{33} (onde p, spin isobarique 3/2, moment cinétique total 3/2) présente un pic de résonance vers 200 MeV (dans le système du laboratoire) tandis que les autres α varient moins rapidement avec l'énergie [42]. Cependant il y a une difficulté : les sections efficaces observées ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté les déphasages (par exemple, les sections efficaces ne sont pas modifiées si on change le signe de tous les déphasages ; cf. la fin du § 6). Mais les déphasages sont liés de façon univoque à l'amplitude de diffusion. En cherchant quelle solution pour les déphasages conduit à une amplitude de diffusion qui vérifie les relations de Kramers et Kronig, on peut faire un choix entre les différentes solutions possibles [43] (1).

Pour obtenir ces relations de Kramers et Kronig, on doit intégrer la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion sur toutes les énergies, y compris l'intervalle non physique entre $-m_\pi c^2$ et $m_\pi c^2$ (cf. § 7). Le prolongement analytique de l'amplitude de diffusion est réel dans cet intervalle, et cependant celui ci fournit une contribution. En effet, il y a un pôle lié à la possibilité d'un état lié virtuel du pion avec le proton. Le résidu de ce pôle contribue à l'intégrale de la relation de Kramers et Kronig, et il se trouve qu'il contient la constante de couplage f du proton avec le champ mésique. Ceci permet de déterminer la valeur de cette constante à partir des expériences de diffusion ; Haber-Schaim a trouvé ainsi $f^2 = 0{,}082 \pm 0{,}015$ [45].

Les grandeurs qui décrivent le proton dans l'hamiltonien concernent le « proton nu », c'est-à-dire le proton tel qu'il existerait s'il n'y avait pas de champ mésique. Pour décrire l'interaction avec le champ mésique, on ajoute à l'hamiltonien un terme d'interaction, avec une « constante de couplage non renormalisée » f_0. Par suite le champ mésique au voisinage du proton sera polarisé ou autrement dit le proton s'entoure d'un nuage de mésons virtuels. Ce qu'on observe dans une expérience est l'interaction de ce « proton habillé » avec un méson réel. La force de cette interaction modifiée sera décrite par une nouvelle constante, la constante de couplage renormalisée f. C'est donc cette grandeur que l'on doit porter dans la relation de Kramers et Kronig lorsqu'on veut la comparer avec l'expérience. D'ailleurs la théorie de Chew et Low conduit à des résultats très analogues [46].

Lors de la diffusion du méson π, il peut arriver que le spin du proton se renverse ; ceci donne un terme « spin-flip » dans l'amplitude de diffusion. Ce terme contient un facteur $\sin\theta$, donc il est nul pour la direction en avant et n'intervient pas dans la relation de Kramers et Kronig. C'est pourquoi on a démontré une

(1) Cet énoncé diffère de l'hypothèse d'Heisenberg (§ 7) que les états stationnaires forment un système complet *dans la région extérieure au noyau.*

(1) Choix qui aboutit à la solution dite de Fermi, que d'ailleurs Bethe, de Hoffmann e. a. [44] avaient rendue plausible pour d'autres raisons.

nouvelle relation de Kramers et Kronig pour $[df(\omega, \theta)/d\theta]\theta = 0$ [47] dans laquelle le terme avec renversement du spin est important. En portant dans cette relation les données expérimentales, on a pu confirmer à nouveau la valeur de f^2, et du même coup le choix entre les différentes possibilités pour les déphasages [48]. Plus généralement, on a réussi à écrire des relations de Kramers et Kronig pour $f(\omega, \theta)$ avec $\theta \neq 0$. Dans ce cas ce n'est pas l'angle de diffusion qui doit être gardé constant dans l'intégrale sur ω, mais le transfert d'impulsion [49]. Les formules obtenues sont compliquées et difficiles à appliquer.

Ces succès des relations de Kramers et Kronig appliquée à la diffusion pion-nucléon ont été récemment quelque peu perturbés par Puppi [50]. Cet auteur a trouvé que les données expérimentales sur la diffusion des π ne satisfont à la relation de Kramers et Kronig correspondante que si on prend pour f^2 la valeur 0,04 en contradiction avec la valeur trouvée ci-dessus. Doit-on en conclure que la condition de causalité est violée ? Cela me semble prématuré parce que dans la démonstration de la relation de Kramers et Kronig concernée, en plus de la condition de causalité on utilise aussi des hypothèses plus spécifiques concernant l'interaction. Déjà l'intervention d'une constante de couplage — qui provient toujours de l'hamiltonien — montre que les relations de Kramers et Kronig utilisées ici sont moins purement phénoménologiques que dans les paragraphes précédents.

9. **Conclusion.** — La condition de causalité est-elle une loi inéluctable ? On ne saurait l'affirmer, car le contenu précis de la condition dépend de la façon dont elle est formulée pour une situation donnée. Pour la formuler, on doit définir une cause et un effet, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir circonscrire un système physique et fixer ce qui sera considéré comme une action de l'extérieur, et ce qui sera considéré comme la réaction du système. En macrophysique cette séparation peut être menée jusqu'au bout sans ambiguïté, pourvu que l'on puisse faire abstraction des fluctuations statistiques. Il est évident que les considérations statistiques interviennent inévitablement à propos de la condition de causalité puisqu'il faut distinguer entre le futur et le passé. Déjà dans l'exemple mécanique simple de l'oscillateur amorti du § 3, il est essentiel que le coefficient de frottement γ soit *positif*, ce qui rompt la symétrie entre les deux directions du temps. La relation entre la mécanique statistique et les propriétés causales du champ électromagnétique a été expliquée par Wheeler et Feynman [51].

En microphysique, il n'apparaît pas de difficultés nouvelles, tant qu'on applique la condition de causalité aux seuls instruments de mesure macroscopiques. Par exemple dans une expérience de diffusion, la *cause* est l'émission des particules en direction de la cible ; *l'effet* est le fonctionnement du compteur qui reçoit les particules diffusées. Il faut seulement remarquer qu'une acausalité pendant un temps très court (10^{-23} s, pour l'électron de Lorentz) n'est pas en contradiction avec l'expérience.

Cependant cette formulation orthodoxe est beaucoup trop faible pour donner des conséquences intéressantes. C'est pourquoi aux paragraphes 6 et 7 nous avons posé une condition plus forte en exigeant que la causalité soit valable également pour les fonctions d'onde u resp. ψ elles mêmes. Cela est hautement spéculatif puisque les valeurs de u et de ψ (ou du moins $|\psi|^2$) en un point donné ne peuvent pas être effectivement mesurées. Cependant il est conforme à l'esprit de la mécanique quantique de traiter u et $|\psi|^2$ comme des grandeurs observables, en sorte que les résultats obtenus sont dignes de confiance. Au paragraphe 8 toutefois, il s'agissait de grandeurs de champ quantifiées φ_μ. Celles-ci ne sont sûrement pas mesurables localement, parce que leurs interactions avec les autres champs ne peuvent être éliminées. C'est pourquoi nous considérerons (32) plutôt comme une condition pour la cohérence de la théorie des champs que comme l'expression d'un fait d'expérience.

Il semble que les difficultés de la théorie des champs actuelle sont étroitement liées à l'existence d'acausalités. Ceci est illustré par les tentatives (qui n'ont pas abouti) d'améliorer la théorie en introduisant une longueur élémentaire ; elles se ramènent toujours à abandonner la causalité pour les faibles distances. Il est possible que la nature soit réellement acausale aux faibles distances, c'est-à-dire qu'aucune description causale avec des grandeurs définies localement ne soit possible. Il est également possible que ce soit seulement la théorie des champs utilisée aujourd'hui qui ne soit pas la bonne, et qu'il existe une description causale avec des grandeurs de champ convenablement définies (probablement d'une façon étroitement liée aux résultats d'observations).

Je voudrais me permettre encore quelques remarques d'ordre général. La démonstration des relations de Kramers et Kronig n'est pas simple. En premier lieu, il faut formuler la condition de causalité avec précision, et se rendre compte clairement de sa signification. Il n'est guère satisfaisant de déduire de belles formules d'une hypothèse, si la justesse de l'hypothèse est moins évidente que celle des formules qui en résultent. En second lieu, la déduction mathématique exige plus de précision qu'il n'est habituel en physique, car dans le domaine des fonctions analytiques l'intuition physique est un guide peu sûr. Par exemple il ne sert à rien de savoir d'une fonction possède un prolongement holomorphe dans I_+, si on ne sait rien sur le comportement à l'infini de ce prolongement. Autre exemple : il semble séduisant de déduire les relations de Kramers et Kronig à partir de l'hypothèse que les états stationnaires de diffusion forment un système complet de fonctions à l'extérieur du noyau ; comme on l'a remarqué au paragraphe 7, ceci est impossible. Il est également impossible de les obtenir à l'aide d'une théorie des perturbations, qui fournit un développement de l'amplitude de diffusion ou de la matrice S en puissance de la constante de couplage ; car il est essentiel qu'un terme d'amortissement figure dans le dénominateur, pour que le pôle du dénominateur de résonance s'écarte de l'axe réel vers le bas [52]. Enfin, il faut toujours se rappeler que si les relations de Kramers et Kronig constituent bien une condition à laquelle doivent satisfaire les grandeurs qui décrivent la diffusion, elles ne permettent nullement de déterminer celles-ci sans ambiguïté. Elles ne peuvent donc pas remplacer une *formule de dispersion* spécifique, mais seulement restreindre les possibilités pour cette formule.

Manuscrit reçu le 26 octobre 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Sellmeier (W.), *Pogg. Ann.*, 1871, **143**, 272 ; 1872, **145**, 339 et 520 ; 1872 **147**, 386 et 525.
[2] Kramers (H. A.), *Atti cong. inter. fis.* (Como, 1927), **2**, 545 ; *Phys. Z.*, 1929, **30**, 522 ; *Collected scientific papers* (Amsterdam, 1956), 333 et 347. Kronig (R. de L.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1926, **12**, 547.
[3] Gross (B.), Mathematical structure of the theories of viscoelasticity (Paris, 1953).
[4] Titchmarsh (E. C.), Introduction to the theory of Fourier integrals (Oxford, 1937).
[5] Voir par ex. : Muskhelishvili (N. I.), Singular integral equations (Groningen, 1953).
[6] Nevanlinna (R.), Eindeutige analytische funktionen (Berlin, 1936).
[7] Gross (B.), *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 748.
[8] Debye (P.), Polare Molekeln (Leipzig, 1928).
[9] Kronig (R.), *Ned. T. Natuurk*, 1942, **9**, 402. Pake (G. E.) et Purcell (E. M.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1184.
[10] Gorter (C. J.), Paramagnetic relaxation (Amsterdam, 1947) ; *Progress in low temperature Physics*, 1957, **2**, 266.
[11] Bloembergen (N.), Purcell (E. M.) et Pound (R. V.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679.
[12] Heidemann (E.) et Spence (R. D.), *Z. Physik*, 1952, **133**, 109. Gourary (B. S.), *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 283. Meixner (J.), *Z. Physik*, 1954, **139**, 30.
[13] Gross (B.), *Nuovo Cimento*, Suppl. 1956, **3**, 235.
[14] Bode (H. W.), Network analysis and feedback amplifier design (New York, 1945). Bayard (M.), Théorie des réseaux de Kirchhoff (Paris, 1954).
[15] Born (M.), Optik (Berlin, 1933).
[16] Toll (J. S.), *Thèse*, Princeton, 1952.
[17] Lorentz (H. A.), The theory of electrons (Leipzig, 1910) ; Becker R.), Théorie des électrons (Leipzig, 1933.
[18] Sommerfeld (A.), *Ann. Physik*, 1914, **44**, 177. Brillouin (L.), idem, 203.
[19] Toll (J. S.) et Wheeler (J. A.), Precursors and the relation between absorption, refraction, and scattering of light (version préliminaire non publiée).
[20] Dirac (P. A. M.), *Proc. Roy. Soc.*, 1938, (A) **167**, 148. Eliezer (C. J.), *Rev. Mod, Physics*, 1947, **19**, 147.
[21] Bhabha (H. J.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 759.
[22] Kampen (N. G. van), *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1951, **26**, 15.
[23] Källén (G.) et Pauli (W.), *Kgl. Danske Vid. Selsk. Fys. Mat. Medd.*, 1955, **30**, n° 7.
[24] Delsarte (J.), *Ann. scient. Ecole Norm. Sup.*, 1936, **53**, 223. Robin (L.), *Revue Scientifique*, 1946, **83**, 7.
[25] Kramers (H. A.) et Heisenberg (W.), *Z. Physik*, 1925, **31**, 681. [Kramers (H. A.), Collected scientific papers (Amsterdam, 1956), 293]. Weisskopf (V.) et Wigner (E. P.), *Z. Physik*, 1930, **63**, 54 ; 1930, **65**, 18.
[26] Par ex. : Heitler (W.), The quantum theory of radiation (Oxford, 1954).
[27] Par ex. : Seitz (F.), The modern théory of solids (New York, 1940).
[28] Par ex. : Mott (N. F.) et Massey (H. S. W.), The theory of atomic collisions (Oxford, 1952).
[29] Feenberg (E.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 40. Bohr (N.), Peierls (R.) et Placzek (G.), *Nature*, 1939, **144**, 200. Hulst (H. C. van de), Light scattering by small particles (New York, 1957).
[30] Kampen (N. G. van), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 1072.
[31] Wigner (E. P.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 145.
[32] Kampen (G. N. van), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1267.
[33] Breit (G.) et Wigner (E.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 519. Bethe (H. A.) et Placzek (G.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 450. Kapur (P. L.) et Peierls (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1938, (A), **166**, 277. Siegert (A. J. F.), *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 750. Fesbach (H.), Peaslee (D. C.) et Weisskopf (V. F.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 145. Moshinski (M.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 347 et **84**, 525. Humblet (J.), *Mém. Soc. Roy. Scient.*, Liège, 1952, **12**, fasc. 4.
[34] Heisenberg (W.), *Z. Naturforsch.*, 1946, **1**, 608. Hu (N.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 131. Corinaldesi (E.), *Nuclear Physics*, 1956, **2**, 420 ; *Nuovo Cimento*, 1956, **4**, 1384.
[35] Kampen (N. G. van), *Physica*, 1955, **21**, 127 et 579.
[36] Wigner (E. P.) et Eisenbud (L.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 29.
[37] Kampen (N. G. van), *Rev. Mex. Phys.*, 1953, **2**, 233.
[38] Schutzer (W.) et Tiomno (J.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 249.
[39] Wigner (E. P.) et Neumann (J. von), *Ann. Mathem.*, 1954, **59**, 418.
[40] Gell-Mann (M.), Goldberger (M. L.) et Thirring (W.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1612. Goldberger (M. L.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 508 et **99**, 979. Symanzik (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 743.
[41] Goldberger (M. L.), Miyazawa (H.) et Oehme (R.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 986. Chew (G. F.), Goldberger (M. L.), Low (F. E.) et Nambu (Y.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 1337.
[42] Par ex. : Bethe (H. A.) et Hoffmann (F. de), Mesons and fields, vol. II (Evanston, 1955).
[43] Karplus (R.) et Ruderman (M. A.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 771. Anderson (H. L.), Davidon (W. C.) et Kruse (U. E.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 339.
[44] Hoffmann (F. de), Metropolis (N.), Alei (E. F.) et Bethe (H. A.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1586.
[45] Haber-Schaim (U.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1113.
[46] Chew (G. F.) et Low (F. E.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1570. Wick (G. C.), *Rev. Mod. Physics*, 1955, **27**, 339.
[47] Oehme (R.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1503 ; 1956, **102**, 1174.
[48] Davidon (W. C.) et Goldberger (M. L.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1119.
[49] Capps (R. H.) et Takeda (G.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1877. Salam (A.), *Nuovo Cimento*, 1956, **3**, 424. Salam (A.) et Gilbert (W.), idem, 607.
[50] Puppi (G.) et Stanghellini (A.), *Nuovo Cimento*, 1957, **5**, 1305.
[51] Wheeler (J. A.) et Feynman (R. P.), *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 157.
[52] Kampen (N. G. van), *Physica*, 1957, **23**, 157.

LETTRE A LA RÉDACTION

EFFETS D'EMPILEMENTS ET DE TEMPS-MORT DANS LES SÉLECTEURS D'AMPLITUDE

Par P. MOATTI,

Position du problème. — Dans un sélecteur d'amplitude, le canal, de largeur Δv, enregistre Δn impulsions de hauteur v, alors qu'il en arrive en réalité Δn_0 pures. Chaque impulsion comptée déclenche un temps mort de durée T, sur le canal de niveau v ou sur plusieurs canaux. Le temps actif étant τ, quelle est la relation entre Δn et Δn_0 ?

Résultats théoriques. — 1) Le point d'application du temps-mort dans la chaîne électronique n'a aucune importance, lorsqu'il est unique.

2) Le nombre de coups comptés Δn doit être remplacé par :

$$\Delta n_0 = \epsilon^{n_0\tau}.\frac{1 + n_0\tau}{1 - Tn_T}.\Delta n - n_0(\epsilon^{n_0\tau} - 1)\, h(v)\, \Delta v \quad (1)$$

avec :

$n_T = \Delta n$ pour un sélecteur à un canal.

$n_T = \sum_1^K \Delta n_i$ pour un sélecteur à K canaux à T. M. synchronisés.

$n_T = n$ pour un sélecteur couvrant tout le spectre à T. M. synchronisés.

n_T est le nombre de coups comptés déclenchant le temps mort T, et

$$\frac{n_0}{1 + n_0\tau} = \sum_1^\infty \frac{\Delta n}{1 - Tn_T}$$

ce qui permet de calculer le nombre total de coups vrais n_0, La fonction $h(v)$ est la fonction d'empilement, déjà étudiée.

Calculs pratiques. — Dans l'approximation usuelle, $n_0\tau \ll 1$, on a :

$$\Delta n_0 = \frac{1 + 2n_0\tau}{1 - Tn_T}.\Delta n - n_0^2\,\tau.h(v)\,\Delta v. \quad (2)$$

La correction de T. M. est rigoureuse et immédiate, quelle que soit la valeur de T.

Rappelons que la correction d'empilement n'est négligeable que si

$$h(v) \ll \frac{\Delta n}{n_0^2\,\tau}\cdot\frac{1}{\Delta v}.$$

Les effets de temps mort et d'empilement sont donc assez nettement séparés.

Conclusions. — 1) La correction de T. M. est nulle pour un sélecteur total ; la forme du spectre n'est pas modifiée, mais seulement le nombre de coups comptés.

2) Elle est très faible pour un sélecteur à un canal, surtout si sa largeur est petite. Elle sera souvent négligeable si T n'est pas très grand.

3) Elle est maxima pour un sélecteur multicanal ne couvrant qu'une fraction notable du spectre, le 1/5 par exemple.

4) On doit vérifier que :

$$\frac{\Delta n}{1 - Tn_T} = \Delta n_{max}$$

est indépendant de la valeur de T, Δn_{max} étant le nombre de coups comptés sans temps-mort.

5) Le « pouvoir de résolution » du système électronique est : $\theta = \tau + T$, somme du temps actif et du temps-mort. C'est le temps au-dessous duquel le système ne compte qu'une impulsion au maximum.

Mesure du temps mort. On déduit facilement de la relation ci dessus

$$T = \frac{1}{n_T} - \frac{1}{n_T|_{T=0}} \quad (3)$$

Il suffit donc de 2 comptages, l'un avec, l'autre sans T. M., pour déterminer T. La méthode exige qu'on puisse supprimer le T. M., ce qui est aisé quand il est créé sur une voie secondaire.

Lorsqu'il est impossible de l'annuler, on peut mesurer T par cette méthode en faisant varier le paramètre déterminant (capacité de liaison d'un monovibrateur par exemple), et en extrapolant le nombre maximum de coups comptés.

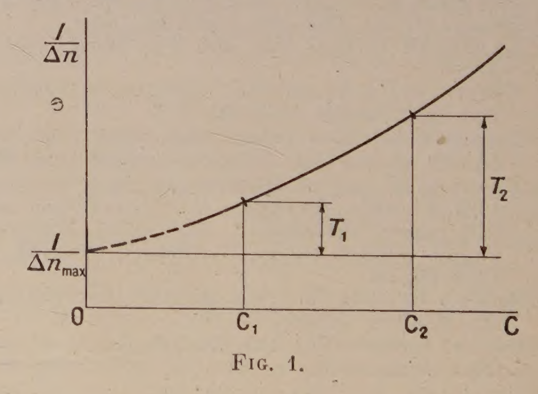


FIG. 1.

La variation de $1/n_T$ étant linéaire en fonction de T et approximativement linéaire en fonction de C, l'extrapolation est assez précise. La différence des ordonnées représente exactement le temps mort T.

Lettre reçue le 22 octobre 1960.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. — Dépôt légal : 1er trim. 1961. — Imp. TAFFIN-LEFORT, à Lille (France).